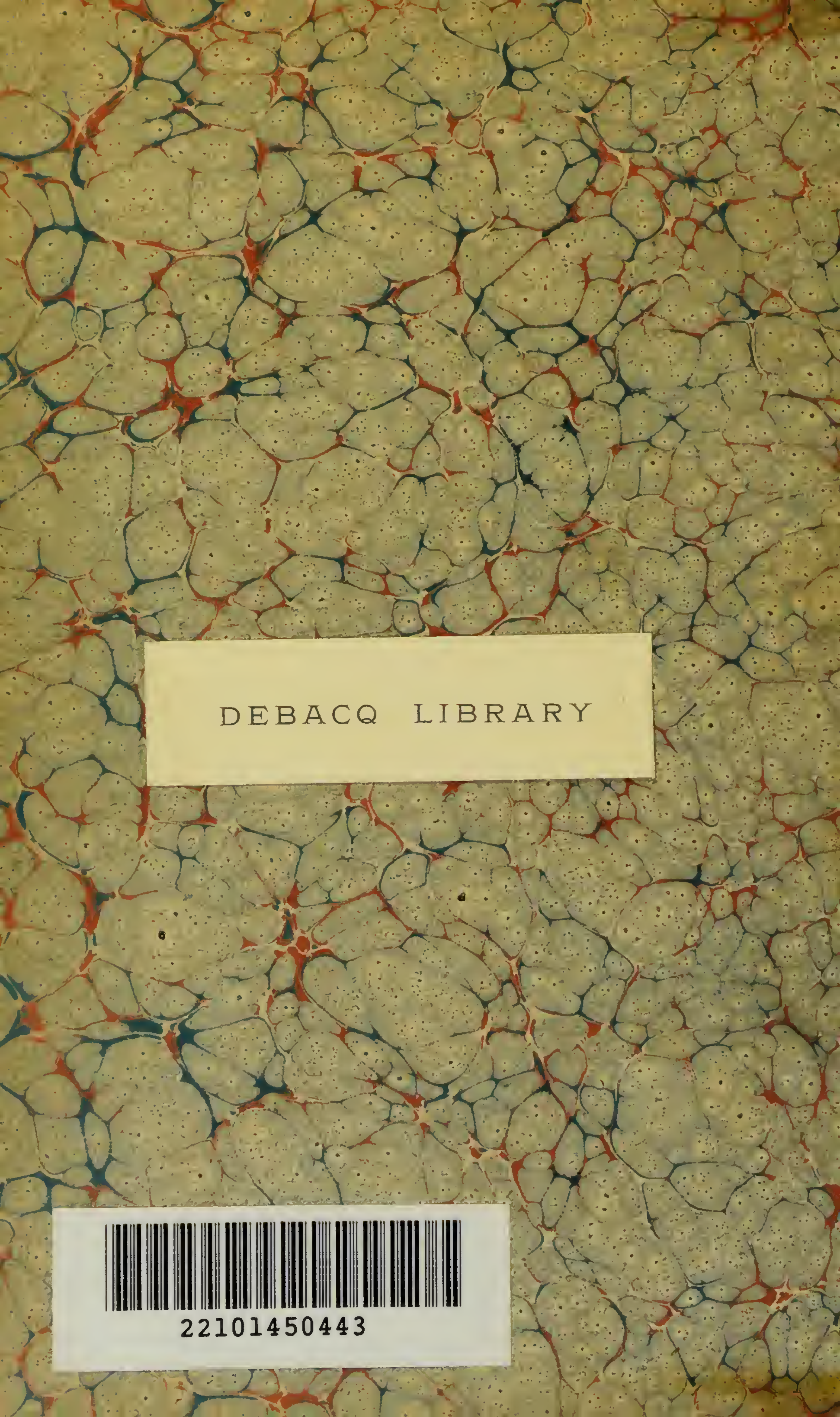
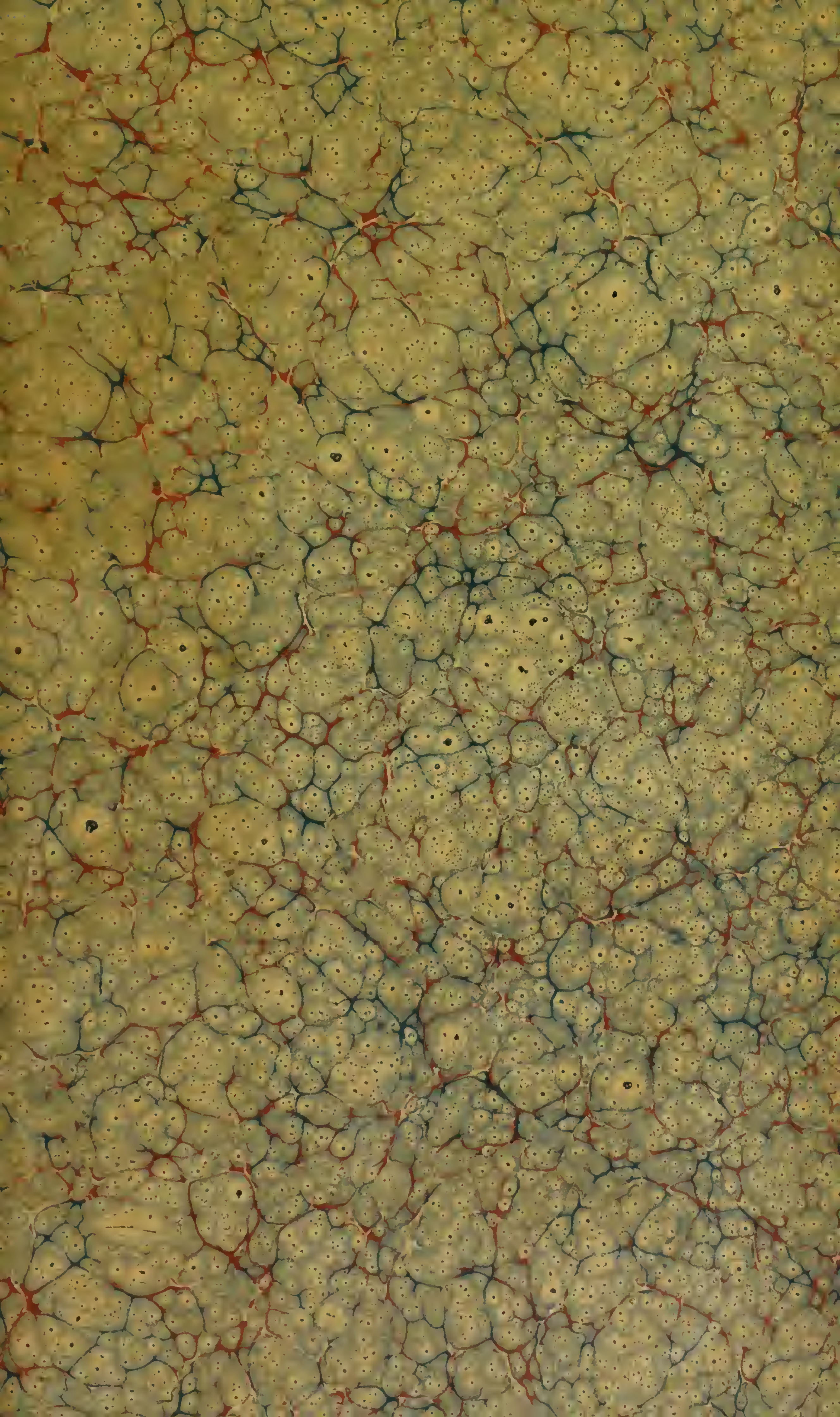






TRAITE ELEMENTAIRE

DE

CHIMIE ORGANIQUE

AUTRES OUVRAGES DU MÊME AUTEUR

CHIMIE ORGANIQUE FONDÉE SUR LA SYNTHÈSE, 2 forts volumes in-8, 1860 (épuisée), publiée chez Mallet-Bachelier.

MÊME OUVRAGE, 2e édition (en préparation).

LEÇONS SUR LES PRINCIPES SUCRÉS, professées devant la Société chimique de Paris, en 1862; in-8, publié chez Hachette.

LEÇONS SUR L'ISOMÉRIE, professées devant la Société chimique de Paris, en 1865; In-8°, publié chez Hachette.

LEÇONS SUR LES MÉTHODES GÉNÉRALES DE SYNTHÈSE EN CHIMIE ORGANIQUE, professées au Collège de France en 1864 ; in-8, publié chez Gauthier-Villars.

LEÇONS SUR LA THERMOCHIMIE, professées au Collège de France en 1865 ; publiées dans la *Revue des Cours publics*, chez Germer-Baillière.

LA FORCE DE LA POUDRE ET DES MATIÈRES EXPLOSIVES, 2e édition ; 1872, chez Gauthier-Villars

---

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE

DE

CHIMIE ORGANIQUE

PAR

M. BERTHELOT

PROFESSEUR AU COLLÉGE DE FRANCE
ET A L'ÉCOLE DE PHARMACIE

PARIS
DUNOD, ÉDITEUR,
SUCCESSEUR DE Vor DALMONT,
Précédemment Carilian-Gœury et Vor Dalmont,
LIBRAIRE DES CORPS DES PONTS ET CHAUSSÉES ET DES MINES
Quai des Augustins, n° 49.

1872


WELLCOME
HISTORICAL
MEDICAL
LIBRARY

PRÉFACE

Dans ce livre, résumé de douze ans d'enseignement, la chimie organique est exposée et coordonnée d'après la méthode de la formation successive des composés, depuis les corps simples jusqu'aux substances les plus compliquées. C'est l'application, sous forme élémentaire, des doctrines qui ont servi de base à mon *Traité de chimie organique fondé sur la synthèse*, publié en 1860. L'importance de ces doctrines, très-controversée au début, est aujourd'hui acceptée par tout le monde; elles ont pris un développement qui grandit chaque jour, et elles ont donné lieu aux découvertes scientifiques et industrielles les plus brillantes. Énumérer ces découvertes, ce serait faire l'histoire de la science elle-même depuis douze à quinze ans.

Le nombre des composés organiques qui ont été réellement préparés s'élève aujourd'hui à plus de dix mille; le nombre de ceux qui peuvent être fabriqués par les méthodes connues est littéralement infini; il est donc nécessaire d'adopter quelque principe simple de classification pour coordonner l'étude de ces composés. J'ai adopté comme principe général et dominateur la fonction chimique : en d'autres termes, j'ai partagé mon ouvrage en grandes divisions comprenant les carbures d'hydrogène, les alcools et les éthers, les aldéhydes, les acides, les alcalis, les radicaux métalliques composés, les amides enfin.

Cette division fondamentale, quelque simple qu'elle paraisse, n'avait cependant été appliquée dans aucun ouvrage

avant mon livre de 1860. Elle représente la formation méthodique et la synthèse progressive des composés organiques, à partir des corps simples. Elle permet de formuler les lois générales de composition, les procédés généraux de formation et de réaction, avec plus de clarté et de simplicité, à mon avis, qu'aucune division fondée sur des principes différents. En un mot, je la regarde comme plus nette et plus propre à l'enseignement que la classification par séries homologues, proposée par Gerhardt en 1844; ou bien encore la classification établie sur l'histoire séparée de chaque série organique, présentée comme un ensemble homogène, dérivé d'un même corps principal, classification qui est en faveur dans la plupart des ouvrages les plus récents.

A plus forte raison ai-je cru devoir rejeter cette classification surannée qui repose sur l'extraction des substances organiques tirées des végétaux ou des animaux, classification qui remonte à près d'un siècle et qui s'est perpétuée jusqu'à ce jour dans la plupart des programmes d'examens. Cette persistance indéfinie des vieilles méthodes est devenue, en chimie organique comme dans tant d'autres sciences, un obstacle bien difficile à surmonter pour l'instruction et le développement des générations nouvelles!

Les cadres généraux étant tracés, ainsi que leurs divisions principales, je me suis attaché à décrire avec détails un petit nombre de corps fondamentaux, envisagés comme les types de leurs classes respectives. Tels sont l'acétylène, l'éthylène, le formène, la benzine, parmi les carbures d'hydrogène; l'alcool ordinaire, la glycérine, les sucres, parmi les alcools, etc., etc. J'ai présenté l'histoire de chacun de ces corps d'après un plan d'exposition général susceptible d'être appliqué à tous les corps du même groupe : formation par synthèse et par analyse; préparation; propriétés physiques; action de la chaleur; action de l'hydrogène, de l'oxygène, du chlore, de l'eau, des hydracides; enfin action des acides et des bases. Tel est le cadre uniforme, qui se retrouve dans l'histoire individuelle de chacune des substances décrites

comme types, et qui peut être appliqué sans difficulté à toutes les substances analogues de moindre importance.

Parmi ces dernières, les plus intéressantes ont d'ailleurs été rangées et décrites sommairement, à la suite des composés fondamentaux, toujours suivant le même procédé, mais en quelque sorte en raccourci ; car l'exposé régulier de tous les faits connus aujourd'hui en chimie organique exigerait une encyclopédie, comprenant au moins vingt volumes pareils à celui-ci. Ce que je me suis efforcé principalement de maintenir, c'est la généralité de la science au milieu de la description indéfinie des faits particuliers.

Heureux si la jeunesse, à laquelle le présent ouvrage est dédié, peut y trouver quelque secours pour cultiver son esprit par le travail, cette ressource première et dernière de la patrie et de l'humanité !

TABLE DES MATIÈRES

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE

DE

CHIMIE ORGANIQUE

LIVRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS

CHAPITRE PREMIER

OBJET ET MÉTHODES DE LA CHIMIE ORGANIQUE.

§ 1. — Objet de la chimie organique.

La chimie organique, comme son nom l'indique, a pour objet l'étude chimique des matières contenues dans les êtres vivants. Elle étudie les méthodes par lesquelles on isole ces matières ; elle détermine leurs éléments, leurs caractères propres et les transformations qu'elles éprouvent par l'action de la chaleur, de l'air, de l'eau, des divers corps, tant simples que composés. Enfin la chimie organique, et c'est là l'une de ses plus belles attributions, nous apprend à former de toutes pièces les matières organiques au moyen des éléments ou corps simples qui les constituent.

§ 2. — Analyse immédiate.

Pour mieux faire comprendre l'étendue et la portée des problèmes que cette science embrasse, nous allons rappeler les conceptions fondamentales de la chimie, telles qu'elles résultent de l'étude des matières minérales. Prenons pour exemple une roche naturelle, le granite, et cherchons comment la chimie procède dans l'examen de cette substance. A première vue, il est facile de reconnaître

que le granite est formé par l'association de trois matériaux distincts, savoir : des cristaux blancs, durs et transparents : c'est le quartz ou cristal de roche ; d'autres cristaux plus tendres, opaques et lamelleux, colorés de teintes claire, blanche, rose ou bleuâtre, suivant les variétés de granite : c'est le feldspath ; enfin des paillettes minces, brillantes et flexibles, interposées entre les cristaux de quartz et de feldspath : c'est le mica. En concassant le granite et par des moyens purement mécaniques, on peut le résoudre entièrement dans ces trois substances : quartz, feldspath et mica. Chacune d'elles préexiste dans la roche ; chacune constitue une espèce minérale distincte, douée de propriétés déterminées. L'opération par laquelle on isole ces espèces porte le nom d'*analyse immédiate*.

§ 3. — Analyse élémentaire.

La chimie opère ensuite sur chacune de ces espèces, et elle les détruit pour en extraire les éléments. Elle décompose le quartz, par exemple, en oxygène et silicium ; elle résout d'abord le feldspath en acide silicique, alumine et potasse; puis elle décompose l'acide silicique en silicium et oxygène, l'alumine en aluminium et oxygène, la potasse en potassium et oxygène.

La chimie atteint ainsi les corps simples, terme qu'elle ne saurait dépasser dans l'état présent de nos connaissances : la série d'opérations par les quelles elle y arrive s'appelle *analyse élémentaire*. Analyse élémentaire, analyse immédiate, tels sont les deux degrés que l'on rencontre dans l'étude chimique de la nature. Aussi la chimie a-t-elle été souvent définie la *science de l'analyse*.

§ 4. — Synthèse chimique.

Mais en décomposant ainsi les substances naturelles et en les ramenant à leurs éléments, nous n'avons résolu que la moitié du problème : la chimie n'est pas seulement la science de l'analyse, c'est aussi la *science de la synthèse*. En d'autres termes, pour démontrer que l'analyse a été complète, et qu'elle n'a rien omis dans ses recherches, il faut reprendre les éléments des corps et recomposer ceux-ci avec leurs propriétés primitives.

A cet effet, nous prendrons les éléments révélés par l'analyse ; l'union du potassium et de l'oxygène reconstituera la potasse, l'union de l'aluminium et de l'oxygène reconstituera l'alumine, l'union du silicium et de l'oxygène reconstituera l'acide silicique. Enfin en

combinant, par des méthodes appropriées, l'acide silicique, la potasse et l'alumine, nous reproduirons le feldspath. De même, en réunissant le silicium et l'oxygène, nous reconstituerons l'acide silicique. Et en suivant une marche convenable, nous le reconstituerons avec des propriétés identiques à celles du quartz. Nous aurons donc formé de toutes pièces les principes immédiats de la roche.

C'est ainsi que la nature des corps minéraux peut être établie complétement par le concours de l'analyse et de la synthèse. Il est facile de voir que la synthèse seule donne à la chimie son caractère complet : c'est elle qui établit pleinement la puissance de la science sur la nature et qui distingue la chimie des sciences naturelles, fondées jusqu'ici sur une pure anatomie.

§ 5. — Les principes immédiats organiques.

Appliquons maintenant les mêmes idées à l'étude chimique des êtres organisés. Soit une matière végétale, un citron, par exemple. Nous pouvons le soumettre à une première analyse, capable de le résoudre en matériaux distincts et homogènes. Le citron peut être séparé d'abord en deux masses dissemblables, le jus et l'écorce.

Le jus est liquide, acide, sucré, légèrement mucilagineux. Or, ces propriétés résident dans certains principes immédiats, susceptibles d'être isolés, à savoir : l'eau, principe liquide qui tient tous les autres en dissolution; l'acide citrique, corps solide et cristallisé, dans lequel réside le caractère acide du citron; le sucre de canne et deux autres espèces de sucres, le glucose, le lévulose, dans lesquels réside le goût sucré du citron. Ajoutons encore une matière gommeuse particulière, un principe analogue à l'albumine, enfin des sels peu abondants, et nous aurons énuméré les corps dans lesquels on peut résoudre le jus du citron.

L'écorce se décompose de la même manière en principes immédiats. Ainsi, par simple pression, on en retire l'essence de citron, corps liquide et volatil, dans lequel réside l'odeur de ce fruit. L'action de l'éther extrait une matière colorante jaune, à laquelle est due la couleur propre du citron. Enfin, la masse principale de l'écorce est constituée par un principe ligneux et insoluble.

Telles sont les diverses substances dont l'association constitue le citron et que l'analyse immédiate permet d'en extraire. Le citron est formé, disons-nous, par leur assemblage, comme le granite était formé par l'assemblage du quartz, du feldspath et du mica. C'est ici le moment de marquer nettement la limite qui sépare la chimie organique de la physiologie.

La chimie organique s'occupe des principes immédiats et des méthodes capables de les isoler; elle traite également, comme nous le dirons bientôt, des méthodes capables de résoudre les principes immédiats en leurs éléments, et des méthodes capables de former en sens inverse et de toutes pièces les mêmes principes immédiats. Mais elle n'a pas pour objet d'étudier la structure des tissus organisés, ni leur disposition en fibres ou en cellules; encore moins la chimie se propose-t-elle de reproduire les cellules, les fibres ou les organes des êtres vivants; ces problèmes ne sont point de son domaine : ils relèvent de l'anatomie et de la physiologie.

§ 6. — Les éléments organiques.

Nous avons défini l'analyse immédiate, telle qu'on la pratique en chimie organique; il convient de parler maintenant de l'analyse élémentaire.

Reprenons chacun des principes isolés par la décomposition du citron. Soit d'abord l'essence de citron. On peut la décomposer par l'action d'une haute température, par exemple en en dirigeant la vapeur au travers d'un tube de porcelaine rouge de feu. Elle se réduit ainsi en deux éléments : l'hydrogène, lequel se dégage et peut être recueilli sous forme gazeuse; et le carbone, noir et solide, lequel reste en partie dans le tube, tandis qu'une autre portion est entraînée avec le gaz. On peut encore démontrer l'existence des mêmes éléments en trempant une baguette dans l'essence de citron, enflammant la goutte qui reste suspendue et plongeant aussitôt la baguette au centre d'une éprouvette renversée. Quand la combustion est finie, l'éprouvette se trouve recouverte intérieurement d'une légère rosée formée par de l'eau, et elle renferme un gaz qui trouble l'eau de chaux. La formation de l'eau atteste l'existence de l'hydrogène, et la formation de l'acide carbonique est la preuve de l'existence du carbone dans l'essence de citron.

Carbone et hydrogène, voilà donc les deux éléments de l'essence de citron. Ces éléments se retrouvent dans toutes les matières organiques, tantôt seuls, tantôt associés avec divers éléments que nous allons reconnaître par l'analyse des autres principes immédiats du citron. Soit le sucre de canne. Chauffons une parcelle de ce corps, placée dans un tube fermé par un bout. Bientôt le sucre fond, aunit, se boursoufle, puis il noircit et se décompose entièrement. Les produits principaux de cette décomposition sont du charbon, qui reste au fond du tube, et de l'eau, qui se condense à la partie supérieure. Il résulte de là que le sucre renferme du carbone associé

avec de l'hydrogène et de l'oxygène, puisque ces deux derniers corps sont les éléments de l'eau. Ces mêmes éléments, carbone, hydrogène et oxygène, sont contenus dans les autres espèces de sucres, dans l'acide citrique, dans la gomme, dans le principe ligneux, etc.

L'albumine renferme les mêmes éléments et en outre de l'azote. En effet, l'albumine, soumise à l'action de la chaleur, fournit à la fois un charbon noir et boursouflé, de l'eau et de l'ammoniaque : il est facile de reconnaître ce dernier gaz, parce qu'il ramène au bleu le papier de tournesol rougi.

Nous avons maintenant énuméré les quatre éléments fondamentaux des substances organiques : carbone, hydrogène, oxygène et azote. Ces quatre substances simples, associées avec de petites quantités de soufre, de phosphore, etc., forment le corps de tous les êtres vivants, des animaux comme des végétaux. Un si petit nombre d'éléments organiques contraste avec la multitude des éléments qui forment les minéraux, et dont le nombre s'élève à près de soixante-dix. Tel est donc le terme de l'analyse élémentaire des substances organiques.

Mais si les éléments organiques sont peu nombreux, il n'en est pas de même des composés qui résultent de la combinaison desdits éléments, pris deux à deux, trois à trois, quatre à quatre. En effet, ces composés, distincts à la fois par la proportion et par l'arrangement des éléments, sont pour ainsi dire innombrables. Les chimistes ont préparé et étudié plusieurs milliers de composés organiques; ils ont découvert des méthodes qui permettent de former à coup sûr plusieurs centaines de milliers d'alcalis, plusieurs centaines de millions de corps gras neutres, etc. La multitude de ces composés contraste, comme il arrive d'ordinaire, avec leur faible stabilité.

§ 7. — **Analyse intermédiaire.**

C'est assez dire quelles difficultés doivent s'opposer à la synthèse des substances organiques au moyen de leurs éléments. Aussi, pour pouvoir l'entreprendre, est-il nécessaire d'étudier non-seulement les éléments de chaque principe immédiat, mais aussi la suite progressive des décompositions qui précèdent sa résolution finale dans lesdits éléments. De là un nouveau genre d'analyse, presque inaperçu en chimie minérale, mais qui joue le plus grand rôle en chimie organique : c'est l'*analyse intermédiaire*.

L'analyse intermédiaire procède suivant deux modes distincts, selon qu'elle décompose les corps sans faire intervenir d'élément

étranger, ou bien qu'elle les détruit par l'action successive de l'oxygène. Voici des exemples de ces deux procédés.

§ 8. — **Échelle de décomposition.**

Soit le principe ligneux, lequel forme la plus grande masse des tissus végétaux. Ce principe est doué d'une structure organisée; il est fixe et insoluble; son équivalent est fort élevé, mal connu, représenté par un multiple de la formule $C^{12}H^{10}O^{10}$.

Traitons le principe ligneux par l'acide sulfurique, avec le concours de l'eau, et nous le changerons en un nouveau principe, le glucose ou sucre de raisin. Le glucose est cristallisé; il n'est pas volatil, mais il se dissout aisément dans l'eau. Son équivalent est égal à 180 et représenté par la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$. C'est évidemment un composé moins compliqué que le ligneux.

Faisons maintenant agir sur le glucose un réactif, la levûre de bière. Sous cette influence, le glucose se dédouble en acide carbonique et en alcool. L'alcool est un composé plus simple et plus stable que le glucose. Il est liquide, fort volatil; son équivalent égale 46, et sa formule $C^4H^6O^2$.

Poursuivons le cours de nos décompositions. Sous l'influence de la chaleur, ou mieux de l'acide sulfurique, l'alcool peut être simplifié de nouveau et changé en eau et en gaz oléfiant. Le gaz oléfiant ne renferme que deux éléments, C^4H^4 ; son équivalent est 28, sa stabilité est déjà très-grande.

Soumis à l'action de la chaleur rouge, il se décompose pourtant de nouveau, avec mise à nu de la moitié de l'hydrogène qu'il renferme et formation d'un nouveau carbure, l'acétylène, C^4H^2, plus simple et plus stable que le gaz oléfiant.

Enfin l'acétylène peut être résolu finalement en ses éléments, carbone, hydrogène, sous l'influence d'une température extrêmement élevée.

Telle est l'*échelle de décomposition*, descendue successivement depuis un principe organisé, le ligneux, jusqu'aux éléments. Le tableau que voici retrace cette échelle sous une forme concise :

Points de départ de la réaction.				*Résultats de la réaction.*		
$(C^{12}H^{10}O^{10})^n$ Principe ligneux, organisé, fixe, insoluble.	+	nH^2O^2	=	$nC^{12}H^{12}O^{12}$ Glucose cristallisé, fixe, soluble.		. . . .
$C^{12}H^{12}O^{12}$ Glucose cristallisé, fixe, soluble.	. . . .		=	$C^4H^6O^2$ Alcool, liquide, volatil.	+	C^2O^4 Acide carbonique.
$C^4H^6O^2$ Alcool, liquide, volatil.	. . . .		=	C^4H^4 Gaz oléfiant.	+	H^2O^2 Eau.
C^4H^4 Gaz oléfiant.	. . . .		=	C^4H^2 Acétylène.	+	H^2 Hydrogène.
C^4H^2 Acétylène.	. . . .		=	C^4 Carbone.	+	H^2 Hydrogène.

§ 9. — Échelle de combustion.

Dans la destruction progressive du glucose, nous n'avons fait intervenir aucun élément étranger. Donnons maintenant un exemple de la décomposition par oxydation, autrement dit, exposons l'*échelle de combustion*. Soit l'alcool pris comme point de départ. Il a pour formule $C^4H^6O^2$. Soumis à l'influence de l'oxygène, il peut perdre son hydrogène par degrés successifs et fournir d'abord de l'aldéhyde, $C^4H^4O^2$, puis de l'acide acétique, $C^4H^4O^4$, puis encore de l'acide oxalique, $C^4H^2O^8$. L'acide oxalique, à son tour, chauffé au contact de la glycérine, se dédouble en acide carbonique et acide formique, $C^2H^2O^4$. L'acide formique peut être encore réduit en eau et oxyde de carbone, C^2O^2. Enfin l'oxyde de carbone sera changé par oxydation en acide carbonique, C^2O^4. La totalité des éléments de l'alcool se trouve ainsi ramenée à l'état d'eau et d'acide carbonique, non du premier coup, mais par une suite de transformations régulières.

Points de départ de la réaction.				*Résultats de la réaction.*		
$C^4H^6O^2$ Alcool.	+	O^2	=	$C^4H^4O^2$ Aldéhyde.	+	H^2O^2 Eau.
$C^4H^4O^2$ Aldéhyde.	+	O^2	=	$C^4H^4O^4$ Acide acétique.		. . . .
$C^4H^4O^4$ Acide acétique.	+	$5O^2$	=	$C^4H^2O^8$ Acide oxalique.	+	H^2O^2 Eau
$C^4H^2O^8$ Acide oxalique.	. . . .		=	$C^2H^2O^4$ Acide formique.	+	C^2O^2 Acide carbonique.
$C^2H^2O^4$ Acide formique.	+	O^2	=	C^2O^2 Oxyde de carbone.	+	H^2O^2 Eau.
C^2O^2 Oxyde de carbone.	+	O^2.	=	C^2O^4 Acide carbonique.		. . . .

Tels sont les types des méthodes de l'analyse intermédiaire. En les appliquant à l'étude des principes immédiats naturels, les chimistes ont découvert successivement un grand nombre d'êtres artificiels, les uns identiques avec des êtres naturels déjà connus, tandis que les autres n'existent point dans la nature. Ils ont ainsi construit, par une lente recherche, les premières assises de la chimie organique.

§ 10. — **La synthèse organique.**

Cependant l'analyse est demeurée pendant longtemps la base principale de cette science. A l'exception de quelques substances très-simples et très-voisines des composés minéraux, telles que l'urée, la synthèse organique a semblé pendant longtemps impraticable; c'est ainsi que Gerhardt écrivait, il y a une trentaine d'années :

« Le chimiste fait tout l'opposé de la nature vivante ; il brûle, « détruit, opère par analyse; la force vitale seule opère par syn- « thèse; elle reconstruit l'édifice abattu par les faits chimiques. »

Tel était l'état de la chimie organique, il y a trente années. Aujourd'hui, cet état d'imperfection de la science a cessé : il a cessé, grâce aux travaux exécutés depuis vingt ans, travaux accomplis pour la plupart par l'auteur de ce livre : qu'il lui soit permis de le rappeler. Aujourd'hui la chimie organique peut procéder par synthèse, de même que la chimie minérale. Elle sait former les principes immédiats en composant graduellement leurs éléments, carbone, hydrogène, oxygène et azote; elle sait aussi les former en prenant pour point de départ les mêmes éléments complétement oxydés, c'est-à-dire l'eau et l'acide carbonique, à l'instar de la nature végétale, quoique par des voies différentes. Nous allons préciser les deux marches suivant lesquelles les principes organiques peuvent être recomposés, tantôt à partir des éléments libres, tantôt à partir de l'eau et de l'acide carbonique.

§ 11. — **Échelle de synthèse.**

Nous prendrons d'abord le carbone et l'hydrogène et nous les combinerons directement, de façon à former un premier carbure d'hydrogène : c'est l'acétylène. Pour effectuer cette combinaison, il suffit de diriger un courant d'hydrogène sur le carbone porté à l'incandescence par le passage de l'arc électrique : sous la double influence de la chaleur et de l'électricité, les éléments s'unissent et l'acétylène, C^4H^2, en résulte :

$$C^4 + H^2 = C^4H^2.$$

Pour en manifester la formation, on fait passer les gaz à travers une solution ammoniacale de chlorure cuivreux : l'acétylène précipite cette dissolution, en produisant un composé rouge caractéristique, l'acétylure cuivreux. L'expérience est des plus brillantes.

L'acétylène ainsi formé n'est pas un être isolé, mais un point de départ. Il peut s'unir à l'hydrogène naissant, et même à l'hydrogène libre, en donnant naissance à un second carbure d'hydrogène, le gaz oléfiant, C^4H^4 :

$$C^4H^2 + H^2 = C^4H^4.$$

Le gaz oléfiant, mis en présence de l'eau, dans les conditions de l'état naissant, s'y combine et engendre l'alcool, $C^4H^6O^2$:

$$C^4H^4 + H^2O^2 = C^4H^6O^2.$$

L'alcool devient à son tour l'origine d'une multitude d'autres composés.

Ces trois formations successives de l'acétylène, du gaz oléfiant, de l'alcool, au moyen des éléments, sont précisément inverses des décompositions signalées plus haut : elles établissent l'existence de l'*échelle de synthèse*, réciproque avec l'échelle de décomposition.

L'acétylène, en effet, peut donner naissance à un grand nombre de composés organiques. Par exemple, son union avec l'oxygène libre, en présence de l'eau et d'un alcali, engendre l'acide acétique, $C^4H^4O^4$,

$$C^4H^2 + O^2 + H^2O^2 = C^4H^4O^4.$$

L'union de l'acétylène avec l'oxygène naissant engendre l'acide oxalique, $C^4H^2O^8$,

$$C^4H^2 + O^8 = C^4H^2O^8.$$

Pour effectuer cette nouvelle synthèse, il suffit de faire réagir l'acétylène libre sur une solution alcaline de permanganate de potasse. La liqueur se décolore aussitôt ; et elle manifeste les réactions de l'acide oxalique. L'acide oxalique, composé ternaire, est ainsi formé par l'union successive des trois éléments qui le constituent.

L'acétylène réagit aussi directement sur l'azote libre, sous l'influence de l'étincelle électrique, pour produire l'acide cyanhydrique, C^2HAz,

$$C^4H^2 + Az^2 = 2C^2HAz.$$

L'acétylène, enfin, peut être changé en benzine, carbure plus con-

densé, $C^{12}H^6$, qui résulte de la réunion de trois molécules d'acétylène condensées en une seule :

$$3C^4H^2 = C^{12}H^6.$$

On y parvient en chauffant l'acétylène au rouge, dans une cloche courbe et pendant une demi-heure : le gaz se change peu à peu en un liquide, dont l'identité avec la benzine peut être facilement constatée.

Voici le tableau de ces diverses formations :

Points de départ de la réaction.		*Résultats de la réaction.*
$4C + 2H$ Éléments, carbone et hydrogène.	=	C^4H^2 Acétylène.
$C^4H^2 + H^2$ Acétylène.	=	C^4H^4 Gaz oléfiant.
$C^4H^4 + H^2O^2$ Gaz oléfiant.	=	$C^4H^6O^2$ Alcool.
$C^4H^2 + O^2 + H^2O^2$ Acétylène.	=	$C^4H^4O^4$ Acide acétique.
$C^4H^2 + 2O^4$ Acétylène.	=	$C^4H^2O^8$ Acide oxalique.
$C^4H^2 + Az^2$ Acétylène.	=	$2C^2HAz$ Acide cyanhydrique
$3C^4H^2$ Acétylène.	=	$C^{12}H^6$ Benzine.

§ 12. — Échelle de réduction.

Sans nous étendre davantage sur ces synthèses méthodiques, que leur caractère direct rend plus démonstratives, et qu'il est facile de prolonger indéfiniment, nous allons maintenant établir par des exemples l'*échelle de réduction*, réciproque avec l'échelle de combustion.

Prenons comme point de départ l'eau et l'acide carbonique. Il s'agit d'enlever à ces composés leur oxygène, et d'unir leur carbone avec leur hydrogène. A cet effet, on change d'abord l'acide carbonique, C^2O^4, en oxyde de carbone, C^2O^2, par l'action du fer métallique à la température rouge; puis on combine l'oxyde de carbone avec les éléments de l'eau : ce qui s'effectue simplement par le contact prolongé du gaz avec une dissolution de potasse ou de baryte. On obtient ainsi l'acide formique, $C^2H^2O^4$, ou plus exactement le formiate de baryte, C^2HBaO^4 :

$$C^2O^2 + BaO, HO = C^2HBaO^4.$$

Soumettons maintenant le formiate de baryte à l'action de la chaleur, il se décompose de telle façon que tout l'oxygène forme un composé stable, tel que l'acide carbonique ou le carbonate de baryte, tandis que le reste du carbone s'unit à l'hydrogène pour constituer le gaz des marais, C^2H^4,

$$4C^2HBaO^4 = C^2H^4 + 2(C^2O^4, 2BaO) + C^2O^4.$$

Le gaz des marais peut donc être formé au moyen du carbone de l'acide carbonique et de l'hydrogène de l'eau.

En oxydant alors le gaz des marais par des méthodes indirectes, on peut le changer en alcool méthylique, $C^2H^4O^2$, et l'alcool méthylique devient le départ d'un grand nombre d'autres formations.

Points de départ de la réaction.				*Résultats de la réaction.*	
C^2O^4 Acide carbonique.		....	=	C^2O^2 Oxyde de carbone.	....
		Formation de l'acide :			
C^2O^2 Oxyde de carbone.	+	H^2O^2	=	$C^2H^2O^4$ Acide formique.	....
		Formation du carbure :			
$4C^2H^2O^4$ Acide formique.		....	=	C^2H^4 Gaz des marais.	$+ 2(C^2O^4 2HO) + C^2O^4$
		Formation de l'alcool :			
C^2H^4 Gaz des marais.	+	O^2	=	$C^2H^4O^2$ Alcool méthylique.	....

On voit par ces exemples, qu'il serait facile de multiplier, comment la synthèse des matières organiques peut être réalisée. La fécondité des méthodes de synthèse est plus grande qu'on ne saurait l'imaginer; en effet, les lois générales sur lesquelles ces méthodes s'appuient permettent, non-seulement de reproduire les êtres naturels, mais aussi de créer une infinité d'êtres artificiels, inconnus dans la nature et susceptibles des applications les plus fécondes, soit dans le domaine de la science pure, soit dans le domaine des applications.

CHAPITRE II.

CLASSIFICATION DES SUBSTANCES ORGANIQUES. — FORMULES.

§ 1. — Les fonctions chimiques.

Les substances organiques peuvent être partagées en un certain nombre de groupes ou *fonctions chimiques*, d'après leur composition et leurs propriétés générales. Nous distinguerons :

1° Les *carbures d'hydrogène*, composés de deux éléments, tels que le gaz des marais, C^2H^4 ; l'acétylène, C^4H^2 ; le gaz oléfiant, C^4H^4 ; la benzine, $C^{12}H^6$, etc. Les carbures sont les plus simples des composés organiques ; nous apprendrons d'abord à les préparer avec leurs éléments. Par exemple, l'union directe du carbone avec l'hydrogène engendre l'acétylène, C^4H^2 ; l'acétylène combiné de nouveau avec l'hydrogène produit le gaz oléfiant, C^4H^4 ; l'acétylène condensé engendre la benzine, $C^{12}H^6$; l'acétylène combiné avec la benzine produit successivement le styrolène, $C^{16}H^8$, la naphtaline, $C^{20}H^8$, l'anthracène, $C^{28}H^{10}$, etc. Tous ces carbures résultent en définitive et par expérience de l'union du carbone avec l'hydrogène.

Avec les carbures d'hydrogène, on forme les composés ternaires, qui renferment du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène. Tels sont :

2° Les *alcools*, corps dont les types sont l'alcool ordinaire, $C^4H^6O^2$; la glycérine, $C^6H^8O^6$; la mannite, $C^{12}H^{14}O^{12}$, etc. Les alcools seront obtenus par la réaction indirecte des éléments de l'eau sur les carbures d'hydrogène. Tantôt l'eau est ajoutée simplement aux éléments d'un carbure ; par exemple, l'union de l'eau avec le gaz oléfiant, C^4H^4, engendre l'alcool ordinaire, $C^4H^6O^2$:

$$C^4H^4 + H^2O^2 = C^4H^6O^2.$$

Tantôt l'eau remplace une portion de l'hydrogène contenu dans

un carbure; par exemple, la substitution de l'eau à l'hydrogène dans le gaz des marais, C^2H^4, engendre l'alcool méthylique, $C^2H^4O^2$:

$$C^2H^4 + H^2O^2 - H^2 = C^2H^4O^2.$$

La synthèse des alcools devient le point de départ de presque toutes les autres formations.

3° Les *aldéhydes*, composés comme les alcools de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, résultent d'une première oxydation exercée sur les alcools, laquelle leur enlève simplement l'hydrogène. Ainsi, l'aldéhyde ordinaire, $C^4H^4O^2$, dérive de l'alcool, $C^4H^6O^2$.

Citons parmi les aldéhydes, l'aldéhyde benzylique ou essence d'amandes amères, $C^{14}H^6O^2$; l'essence de cannelles, $C^{18}H^8O^2$; le camphre $C^{20}H^{16}O^2$, etc. Un grand nombre d'essences naturelles sont des aldéhydes.

4° Les *acides* sont produits par une oxydation plus avancée des alcools, laquelle fixe de l'oxygène, en même temps qu'elle enlève de l'hydrogène. Ainsi, les acides acétique, $C^4H^4O^4$, et oxalique, $C^4H^2O^8$, dérivent de l'alcool ordinaire :

Ac. acétique : $C^4H^6O^2 + O^4 = C^4H^4O^4 + H^2O^2$;
Ac. oxalique : $C^4H^6O^2 + O^{10} = C^4H^2O^8 + 2H^2O^2$.

Tels sont les acides formique, $C^2H^2O^4$; butyrique, $C^8H^8O^4$; stéarique, $C^{36}H^{36}O^4$; lactique, $C^6H^6O^6$; malique, $C^8H^6O^{10}$; tartrique, $C^8H^6O^{12}$, et une multitude d'autres acides, tant naturels qu'artificiels.

5° Les *éthers* sont des composés plus complexes que les précédents, car ils résultent de l'union des alcools soit avec les acides, soit avec les aldéhydes, soit avec les alcools eux-mêmes ; ainsi, par exemple, l'éther acétique :

$$C^4H^6O^2 + C^4H^4O^4 = C^4H^4(C^4H^4O^4) + H^2O^2.$$

Tout acide, tout aldéhyde, tout alcool engendre ainsi une multitude d'éthers. Parmi les principes naturels qui appartiennent à ce groupe, on peut citer l'essence de moutarde, le blanc de baleine, l'essence de gaultheria et surtout les corps gras neutres, qui sont des éthers de la glycérine.

Nous avons maintenant embrassé tous les composés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène ; venons aux composés qui renferment de l'azote : ils appartiennent à deux groupes distincts, les alcalis et les amides.

6° Les *alcalis* sont formés par l'union de l'ammoniaque avec les

alcools et les aldéhydes. Par exemple l'éthylammine, C^4H^7Az, dérive de l'alcool ordinaire :

$$C^4H^6O^2 + AzH^3 = C^4H^7Az + H^2O^2.$$

A ce même groupe se rattachent les alcalis naturels des quinquinas, de l'opium, des strychnées, etc.; mais ces principes sont tellement complexes que leur synthèse n'a pas encore pu être réalisée; elle est réservée à l'avenir.

7° Les *amides* résultent de la combinaison de l'ammoniaque avec les acides. Ils diffèrent des sels ammoniacaux par les éléments de l'eau. Par exemple l'acétamide, $C^4H^5AzO^2$, dérive de l'acide acétique, $C^4H^4O^4$:

$$C^4H^4O^4 + AzH^3 = C^4H^5AzO^2 + H^2O^2;$$

Tels sont l'urée, la glycollamine ou sucre de gélatine, la taurine, la leucine, l'acide hippurique, principes immédiats des animaux. L'albumine et les composés analogues semblent appartenir au groupe des amides.

8° Ajoutons enfin les *radicaux métalliques composés*, substances artificielles, que l'on a obtenues en introduisant des métaux sous une forme spéciale parmi les éléments des principes organiques, et nous aurons énuméré les *huit fonctions chimiques fondamentales* dans lesquelles les principes organiques peuvent être distribués.

Le tableau ci-contre résume cette classification.

Ce tableau fournit une notion générale et précise de l'ensemble de la science. Il montre comment la synthèse coordonne les composés organiques et établit les lois générales de leur formation méthodique.

I. CARBURES D'HYDROGÈNE :

GAZ DES MARAIS, GAZ ACÉTYLÈNE, BENZINE.

Formation :

Acétylène. . . . . $C^4 + H^2 = C^4H^2$.
Gaz oléfiant. . . . . $C^4H^2 + H^2 = C^4H^4$.
Benzine. . . . . $3C^4H^2 = C^{12}H^6$.

II. ALCOOLS :

ALCOOL ORDINAIRE, GLYCÉRINE.

Formation :

Alcool ordinaire. . . . . $C^4H^4 + H^2O^2 = C^4H^6O^2$.
Alcool méthylique. . . . . $C^2H^4 + H^2O^2 - H^2 = C^2H^4O^2$.

III. ALDÉHYDES :

ALDÉHYDE ORDINAIRE, ESSENCE D'AMANDES AMÈRES.

Formation :

Aldéhyde ordinaire. . . . . $C^4H^6O^2 - H^2 = C^4H^4O^2$.

IV. ACIDES :

ACIDES FORMIQUE, ACÉTIQUE, TARTRIQUE, STÉARIQUE.

Formation :

Acide acétique. . . . . $C^4H^6O^2 + O^4 = C^4H^4O^4 + H^2O^2$.

V. ÉTHERS :

ÉTHER ACÉTIQUE, ÉTHER ORDINAIRE.

Formation :

Éther acétique. . . . . . . $C^4H^6O^2 + C^4H^4O^4 = C^4H^4(C^4H^4O^4) + H^2O^2$.

VI. ALCALIS :

ÉTHYLAMMINE, QUININE, MORPHINE.

Formation :

Éthylammine. . . . . $C^4H^6O^2 + AzH^3 = C^4H^4(AzH^3) + H^2O^2$.

VII. AMIDES :

ACÉTAMIDE, URÉE, ALBUMINE.

Formation :

Acétamide. . . . . $C^4H^4O^4 + AzH^3 = C^4H^5AzO^2 + H^2O^2$.

VIII. RADICAUX MÉTALLIQUES COMPOSÉS :

ZINC ÉTHYLE, CACODYDE.

Formation :

Zinc éthyle. . . . . $C^4H^6 + Zn - H = C^4H^5Zn$.

§ 2. — Analyse quantitative des éléments.

Avant d'aller plus loin, il est nécessaire de dire ici quelques mots des méthodes par lesquelles on détermine la formule et l'équivalent des substances organiques. A cet effet, on commence par faire l'analyse quantitative des éléments de chaque principe, puis on examine suivant quels rapports il se combine avec les autres corps.

Soit d'abord l'analyse quantitative des éléments. Ces éléments sont le carbone, l'hydrogène, souvent l'oxygène, parfois l'azote, plus rarement le soufre, le phosphore, le chlore, etc.

Commençons par un composé renfermant du *carbone*, de l'*hydrogène* et de l'*oxygène*, l'acide acétique, par exemple. On prend un certain poids de ce corps, on le mélange avec l'oxyde de cuivre dans un long tube de verre dur et l'on décompose le mélange par la chaleur : le carbone se change en acide carbonique et l'hydrogène en eau. On recueille ces deux composés et on les pèse. Du poids de l'eau on déduit celui de l'hydrogène, et du poids de l'acide carbonique celui du carbone. L'oxygène se conclut par différence. On connaît ainsi la composition de l'acide acétique, et par conséquent les rapports qui existent entre les poids de ses éléments. On opère de même avec toute autre substance formée soit de carbone et d'hydrogène, soit de carbone, d'hydrogène et d'oxygène.

Si la substance renferme de l'*azote*, comme il arrive aux amides et aux corps azotés, on peut recueillir ce gaz en nature, en brûlant de même la substance par l'oxyde de cuivre, après avoir rempli complétement le tube avec de l'acide carbonique. On mesure l'azote et l'on en calcule le poids. Le carbone et l'hydrogène se déterminent comme ci-dessus.

Dans un grand nombre de cas, et spécialement avec les corps azotés naturels, on peut aussi transformer tout l'azote en ammoniaque, en chauffant la substance avec de la chaux sodée. On fait dégager l'ammoniaque dans une solution titrée d'acide sulfurique; la perte du titre acide, déterminée par un essai alcalimétrique, indique le poids de l'ammoniaque et par conséquent celui de l'azote.

Le *soufre* qui se rencontre dans divers principes organiques, par exemple dans l'essence de moutarde, se dose sous forme de sulfate de baryte. On dirige lentement la vapeur du corps sur du carbonate de potasse pur et chauffé au rouge sombre; on suroxyde ensuite les produits par un courant d'oxygène, ce qui change tout le soufre en sulfate de potasse, etc.

On dose le *phosphore* d'une manière analogue, en le ramenant à l'état de phosphate de potasse, puis de phosphate ammoniaco-magnésien.

Le *chlore* fait partie d'un grand nombre de principes artificiels, quoiqu'il ne se rencontre jamais dans les principes naturels. On le dose en décomposant le principe organique par la chaux pure, ce qui change le chlore en chlorure de calcium; on dissout le tout dans l'acide azotique étendu, puis on précipite le chlore sous forme de chlorure d'argent. Même procédé pour le *brome* et pour l'*iode*.

Enfin, les *métaux* se déterminent, en général, sous la forme d'oxydes ou de sels, en faisant concourir l'oxydation et l'incinération.

§ 3. — Equivalent des principes organiques.

Les éléments d'un principe organique étant connus, ainsi que leurs rapports, il s'agit d'en fixer la formule. C'est à quoi l'on parvient en déterminant d'abord l'équivalent.

Or l'équivalent des substances organiques se détermine en vertu des mêmes notions que l'équivalent des substances minérales, c'est-à-dire en combinant la substance avec un corps dont l'équivalent soit déjà connu.

Citons quelques exemples : 1° Soit un *acide*, l'acide formique. Faisons agir sur lui un métal, tel que le fer ou le sodium; il se produit un formiate avec dégagement d'hydrogène. Eh bien ! l'équivalent de l'acide formique est le poids de cet acide, qui s'unit avec un équivalent du métal. Mais, dans la réaction précédente, il se dégage un équivalent d'hydrogène : l'hydrogène étant pris comme unité dans l'étude des équivalents, on peut dire encore que l'équivalent de l'acide formique est le poids qui dégage un gramme d'hydrogène par l'action d'un métal. On trouve ainsi pour l'équivalent de l'acide formique le nombre 46.

Dans la pratique, on analyse de préférence un sel tout formé, celui d'argent ou de baryum, par exemple. en déterminant le rapport entre le carbone et le métal.

2° On déterminera de même l'équivalent d'un *alcali* organique en cherchant le poids de cet alcali, qui s'unit avec un équivalent d'un acide connu, tel que l'acide chlorhydrique. Dans la pratique, on analyse surtout le sel double formé par l'union de ce chlorhydrate avec le bichlorure de platine.

3° L'équivalent d'un *alcool* peut être déterminé en cherchant le poids de cet alcool, qui s'unit avec un équivalent d'un acide connu pour former un éther.

4° L'équivalent de la plupart des *carbures d'hydrogène* peut être fixé de même, en les combinant avec les hydracides. Ainsi le gaz olé-

fiant s'unit directement à l'acide iodhydrique, en formant de l'éther iodhydrique.

Les carbures qui échappent à cette règle peuvent être attaqués par le chlore, qui donne naissance à des produits dérivés, en remplaçant l'hydrogène par équivalents successifs. La composition de ces produits, comparée à l'équivalent connu du chlore, détermine l'équivalent du carbure d'hydrogène.

On voit par là comment l'équivalent d'un principe organique peut toujours être déterminé. Dans cette étude, de même qu'en chimie minérale, on rencontre parfois des cas douteux : ce sont ceux dans lesquels le corps minéral qui sert de terme de comparaison, contracte plusieurs combinaisons avec le principe organique. Par exemple, l'acide tartrique et la potasse forment deux sels définis; l'acétylène et l'acide iodhydrique donnent naissance à deux iodhydrates; le chlore et le gaz des marais engendrent quatre dérivés distincts par substitution, etc. On lève aisément cette difficulté. En effet, les combinaisons dont il s'agit obéissent nécessairement à la loi des proportions multiples. En général, il suffira donc de choisir la plus simple de ces combinaisons pour fixer l'équivalent. Plus généralement, on prendra l'équivalent qui satisfait le mieux à l'ensemble des réactions et des transformations.

§ 4. — **Formules.**

Étant connue la composition élémentaire d'un corps et son équivalent, il est facile d'en conclure la formule. En effet, la formule d'un composé exprime à la fois les rapports des éléments, lesquels se déduisent de la composition élémentaire, et la somme absolue de leurs équivalents, laquelle est précisément l'équivalent du composé.

Soit, par exemple, l'acide formique, dont l'équivalent a été fixé plus haut au chiffre 46. D'après l'analyse élémentaire, 100 parties d'acide formique renferment :

4,35 d'hydrogène,
26,10 de carbone,
69,55 d'oxygène;

c'est-à-dire en rapportant tout à 1 gramme d'hydrogène :

1 d'hydrogène,	soit 1 équivalent,
6 de carbone,	soit 1 équivalent,
16 d'oxygène,	soit 2 équivalents.

La somme de ces derniers rapports est égale à 23, nombre qui est nécessairement un sous-multiple de l'équivalent réel. Or, on voit aisément que c'est la moitié de l'équivalent 46, déterminé plus haut ; d'où l'on conclut la formule $C^2H^2O^4$.

On calculera de même la formule d'un alcali, d'un alcool, d'un carbure d'hydrogène, etc. En général, et toutes les fois qu'une substance a été suffisamment étudiée, on peut en fixer la formule en se fondant uniquement sur des considérations tirées des poids relatifs des corps qui se combinent.

§ 5. — **Densités gazeuses.**

Ici se présente une remarque fondamentale et qui simplifie souvent la détermination des formules. Il s'agit des densités gazenzes.

En effet, les densités des corps simples ou composés, pris sous forme gazeuse, sont proportionnels aux équivalents, ou dans des rapports simples avec lesdits équivalents. Cette loi s'applique également à la chimie organique.

En général, les principes organiques dont la formule est bien connue, étant pris sous des poids équivalents et réduits en vapeur, occupent tous le même volume gazeux. Ce volume est double de celui qui est occupé par 1 équivalent = 1 gramme d'hydrogène, quadruple de celui qui est occupé par 1 équivalent = 8 grammes d'oxygène : c'est cette dernière relation que l'on exprime en disant que les formules des composés organiques représentent 4 *volumes de vapeur*.

D'après cette relation générale, il suffira de déterminer la densité gazeuse d'un principe organique pour en conclure l'équivalent. Par exemple, un litre de gaz oléfiant, à la température de 0° et sous la pression $0^{m},760$, pèse $1^{gr},25$; ce poids est précisément égal à 14 fois le poids d'un litre d'hydrogène $= 0^{gr},0892$. Un volume double pèsera 28 fois autant : l'équivalent du gaz oléfiant est donc représenté par 28.

L'équivalent ainsi rapporté à 4 volumes de vapeur est désigné par beaucoup de chimistes sous le nom de *molécule*.

Nombres pairs. En comparant les équivalents des principes organiques, rapportés au même volume gazeux, on a fait certaines remarques intéressantes :

1° Dans tous les carbures d'hydrogène, le nombre des équivalents d'hydrogène et de carbone, pris séparément, est pair : formène, C^2H^4 ; benzine, $C^{12}H^6$; anthracène, $C^{28}H^{10}$.

2° Dans les principes qui renferment en outre de l'oxygène, le

nombre des équivalents de chacun des trois éléments est pair : alcool méthylique, $C^2H^4O^2$; acide acétique, $C^4H^4O^4$; essence d'amandes amères, $C^{14}H^6O^2$.

3° Si le principe renferme d'autres éléments, tels que l'azote, le chlore, le brome, les métaux, le carbone et l'oxygène sont toujours pairs séparément ; tandis que la somme des équivalents réunis d'hydrogène, d'azote, de chlore, etc., est aussi paire de son côté :

Formène chloré.	C^2H^3Cl;
Acide chloracétique.	$C^4H^3ClO^4$;
Acétate de soude.	$C^4H^3NaO^4$;
Aniline.	$C^{12}H^7Az$;
Aniline chlorée.	$C^{12}H^6ClAz$;
Chloracétamide.	$C^4H^4ClAzO^2$.

Le soufre est pair comme l'oxygène :

Acide thiacétique. . . . . $C^4H^4S^2O^2$.

§ 6. — Formules rationnelles.

1. *Formules brutes.* — Les formules déterminées par les considérations précédentes sont des *formules brutes.* Elles suffisent et même elles sont plus claires que toute autre, dans la plupart des réactions. Cependant il est souvent nécessaire d'aller plus loin pour exprimer la suite des transformations. Par exemple, l'éther acétique est décomposé

1° Par l'eau en acide acétique et alcool :

$$C^8H^8O^4 + H^2O^2 = C^4H^4O^4 + C^4H^6O^2;$$

2° Par la potasse en acétate de potasse et alcool :

$$C^8H^8O^4 + KO,\ HO = C^4H^3KO^4 + C^4H^6O^2;$$

3° Par les agents oxydants, en aldéhyde et acide acétique :

$$C^8H^8O^4 + O^2 = C^4H^4O^2 + C^4H^4O^4;$$

4° Par l'ammoniaque, en acétamide et alcool :

$$C^8H^8O^4 + AzH^3 = C^4H^5AzO^2 + C^4H^6O^2, \text{ etc.}$$

Bref, l'éther acétique se partage dans la plupart des réactions en deux groupes, renfermant chacun quatre équivalents de carbone. Or ces deux groupes correspondent précisément aux deux principes

alcool et acide acétique, dont la réunion forme l'éther acétique par la voie la plus simple :

$$C^8H^8O^4 = C^4H^6O^2 + C^4H^4O^4 - H^2O^2.$$

2. *Equations génératrices.* — Dans les cas de ce genre, le procédé le plus rigoureux pour représenter le composé consiste à envisager toujours les générateurs les plus prochains du dit composé, c'est-à-dire à le remplacer dans les raisonnements et dans les calculs par *son équation génératrice.* Ainsi, la dernière équation écrite plus haut représente la génération de l'éther acétique, sans aucune hypothèse, et elle permet de rendre compte avec la plus grande netteté de toutes ses réactions et décompositions. Cette méthode est la seule rigoureuse.

3. *Formules symboliques.*—Toutefois, un grand nombre de chimistes préfèrent abréger l'équation génératrice d'un corps, de façon à employer une formule unique, dans laquelle figurent certains symboles représentatifs des corps générateurs.

A cet effet, la plupart ont adopté le système des *radicaux fictifs,* remplaçant chaque corps réel par un signe plus court, qui exprime la portion conservée intacte dans une suite de réactions. L'alcool est ainsi remplacé par l'éthyle, C^4H^5, et regardé comme un hydrate d'oxyde d'éthyle :

$$C^4H^6O^2 = (C^4H^5)\,O,\ HO\,;$$

L'éther chlorhydrique devient un chlorure d'éthyle :

$$C^4H^5Cl = (C^4H^5)\,Cl,\ \text{etc.}$$

4. *Types chimiques.* — Pour rendre les radicaux comparables entre eux, on est convenu de rapporter les principes organiques à quelques *types* minéraux simples, tels que :

1° L'hydrogène, *type monoatomique,* dérivé de l'élément monoatomique, H :

$H\}H$ $C^4H^5\}Na$ (Sodium éthyle), $C^4H^3O^2\}H$ (Aldéhyde);

et l'acide chlorhydrique qui en dérive :

$H\}Cl$ $C^4H^5\}Cl$ $C^4H^3O^2\}Cl$ (chlorure acétique);

2° L'eau, *type diatomique,* dérivé de l'élément diatomique oxygène, O^2 ou Θ'' :

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2$ $\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2$ (alcool), $\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2$ (ac. acétique);

3° L'ammoniaque, *type triatomique*, dérivé de l'élément triatomique azote Az''' :

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az \qquad \left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az\,(\text{éthylammine}) \qquad \left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^2H^3\\H\end{matrix}\right\}Az \qquad \left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^2H^3\\C^{12}H^5\end{matrix}\right\}Az\,;$$

4° Le formène, *type tétratomique*, dérivé de l'élément tétratomique carbone $(C^2)^{IV}$ ou Ꞓ^{IV} :

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}C^2 \qquad \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\\AzO^4\\AzO^4\end{matrix}\right\}C^2.$$

Les combinaisons et les substitutions réciproques des radicaux mono, bi, tri, tétratomiques permettent de représenter la formation et les réactions des composés organiques les plus divers.

Ce système ingénieux offre pourtant l'inconvénient de mettre perpétuellement sous les yeux des êtres fictifs, sur lesquels on s'habitue à raisonner, et qui finissent par prendre dans l'esprit la place des corps véritables et réellement existants. Développé peu à peu dans les écrits des chimistes contemporains, il en est venu à une complication et à un arbitraire tels, qu'il est souvent plus difficile de remonter des radicaux aux corps réels que de faire intervenir directement ceux-ci dans les réactions.

5. *Nouvelles formules.* — C'est pourquoi nous nous attacherons de préférence aux équations génératrices. Dans les cas où il nous paraîtra possible de les abréger sans confusion, nous remplacerons la formule brute par une formule rationnelle, très-simple et construite de façon à satisfaire aux réactions de substitution et aux réactions d'addition les plus répandues. Voici le principe de ces formules :

1° *Réactions de substitution.* — L'un des générateurs sera envisagé comme un type actuel, au sein duquel nous remplacerons le corps *réel*, qui s'élimine, par l'autre corps *réel* qui entre en réaction, les volumes gazeux demeurant égaux :

Type = Alcool. . . . . . $C^4H^6O^2$	ou	$C^4H^4(H^2O^2)$,
Éther chlorhydrique..		$C^4H^4(HCl)$,
Éther acétique..		$C^4H^4(C^4H^4O^4)$,
Type = Hydrure d'éthylène.		$C^4H^4(H^2)$,
Éther chlorhydrique.		$C^4H^4(HCl)$,
Alcool.		$C^4H^4(H^2O^2)$,
Acide acétique.		$C^4H^4(O^4)$.

2° *Réactions d'addition.* Lorsqu'un principe perd certains éléments

sans substitution, il engendre un *composé* dit *incomplet*, lequel est capable de se combiner par *addition* soit avec l'élément éliminé, soit avec un volume gazeux égal de divers autres éléments. Voici comment on écrit ces relations :

Éthylène : $C^4H^4(-)$

Il dérive de l'hydrure d'éthylène, $C^4H^6-H^2$.
Il engendre à son tour :

Hydrure d'éthylène.	$C^4H^4(H^2)$,
Chlorure d'éthylène.	$C^4H^4(Cl^2)$,
Iodhydrate d'éthylène.	$C^4H^4(HI)$,
Hydrate d'éthylène.	$C^4H^4(H^2O^2)$,
Acide acétique.	$C^4H^4(O^4)$.

Dans ce système, les corps réels qui entrent dans les réactions demeurent toujours présents.

LIVRE DEUXIÈME

CARBURES D'HYDROGÈNE

CHAPITRE PREMIER

CARBURES D'HYDROGÈNE EN GÉNÉRAL

§ 1. — **Leurs classes.**

Les carbures d'hydrogène sont les plus simples des composés organiques, car ils renferment seulement deux éléments. Ce sont eux qui servent à produire tous les autres principes. Formés de deux corps combustibles, ils se distinguent par leur neutralité de la plupart des combinaisons que l'hydrogène forme avec les métalloïdes, tels que l'acide chlorhydrique et les autres hydracides, l'ammoniaque, etc. Leur nombre est très-considérable, ainsi que la variété des proportions de leurs éléments, comme le montrent les formules suivantes : gaz des marais, C^2H^4; acétylène, C^4H^2; benzine, $C^{12}H^6$; naphtaline, $C^{20}H^8$; anthracène, $C^{28}H^{10}$, etc. Les uns sont gazeux, d'autres liquides, d'autres liquides et cristallisés, et leurs propriétés chimiques n'offrent pas de moindres différences. Pour étudier des corps aussi divers, il est nécessaire de les partager en un certain nombre de classes, caractérisées par des propriétés communes. Telles sont les classes suivantes :

1° Les *carbures forméniques*, dans lesquels le nombre d'équivalents d'hydrogène l'emporte de deux unités sur celui du carbone. Exemples :

Le gaz des marais ou formène.	C^2H^4,
L'hydrure d'éthylène.	C^4H^6,
L'hydrure d'amylène.	$C^{10}H^{12}$,
L'hydrure de mélissène.	$C^{60}H^{62}$, etc.

tous compris dans la formule générale $C^{2n}H^{2n+2}$.

2° Les *carbures éthyléniques*, dans lesquels le carbone et l'hydrogène sont contenus à équivalents égaux. Exemples :

Le gaz oléfiant ou éthylène.	C^4H^4,
Le propylène.	C^6H^6,
L'amylène.	$C^{10}H^{10}$,
L'éthalène.	$C^{32}H^{32}$, etc.;

tous compris dans la formule générale $C^{2n}H^{2n}$.

3° Les *carbures acétyléniques*, dans lesquels l'hydrogène est inférieur de deux unités au carbone. Exemples :

L'acétylène.	C^4H^2,
L'allylène.	C^6H^4, etc.

tous compris dans la formule générale $C^{2n}H^{2n-2}$.

4° Les *carbures camphéniques*, représentés par la formule $C^{2n}H^{2n-4}$.

5° Les *carbures benzéniques*, représentés par la formule $C^{2n}H^{2n-6}$. Exemples :

La benzine.	$C^{12}H^6$,
Le toluène	$C^{14}H^8$,
Le cymène.	$C^{20}H^{14}$, etc.;

et ainsi de suite, chaque classe de carbures étant caractérisée par un certain rapport général entre ses deux éléments.

§ 2. — **Corps homologues.**

Les termes successifs de chaque classe diffèrent entre eux par C^2H^2; différence qui distingue les *corps homologues*.

Les propriétés chimiques générales sont à peu près les mêmes pour chaque classe de ces carbures. Ainsi, par exemple, l'acétylène peut s'unir en deux proportions avec l'hydrogène, le brome, les hydracides, je veux dire : 1° à volumes gazeux égaux :

$$C^4H^2 + H^2 = C^4H^4,$$
$$C^4H^2 + Br^2 = C^4H^2Br^2,$$
$$C^4H^2 + HI = C^4H^2.HI;$$

2° avec un volume gazeux double des mêmes corps :

$$C^4H^2 + 2H^2 = C^4H^6,$$
$$C^4H^2 + 2Br^2 = C^4H^2Br^4,$$
$$C^4H^2 + 2HI = C^4H^2.2HI.$$

Or les mêmes corps s'unissent suivant les mêmes rapports à chacun des carbures acétyléniques.

Au contraire, le formène ne contracte de combinaison simple et directe ni avec l'hydrogène, ni avec le brome, ni avec les hydracides, et il en est de même de tous les carbures forméniques. En raison de cette circonstance, ils portent le nom de *carbures saturés.*

Dans chaque classe de carbures homologues, les propriétés physiques varient suivant une progression assez régulière. Les premiers termes, tels que le formène, l'éthylène, l'acétylène, sont gazeux; les termes suivants, tels que l'amylène et l'hydrure d'amylène, ne tardent pas à prendre l'état liquide. Les derniers termes, tels que l'hydrure de mélissène, finissent par affecter l'état solide. Il y a plus : entre le point d'ébullition d'un carbure et celui du carbure homologue le plus voisin, qui en diffère par C^2H^2, il existe une différence à peu près constante et exprimée en moyenne par 20 ou 25 degrés.

§ 3. — Formation des carbures par analyse.

Les carbures d'hydrogène peuvent être formés soit par analyse, soit par synthèse. Par analyse, ils résultent de la décomposition de certains principes organiques plus complexes.

Tantôt la relation entre le corps primitif et le carbure est régulière. Par exemple le gaz des marais, C^2H^4, se forme aux dépens de l'acide acétique, $C^4H^4O^4$, par simple séparation d'acide carbonique :

$$C^4H^4O^4 = C^2H^4 + C^2O^4;$$

le gaz oléfiant, C^4H^4, dérive de l'alcool, $C^4H^6O^2$, par élimination d'eau:

$$C^4H^6O^2 = C^4H^4 + H^2O^2;$$

l'acétylène, C^4H^2, dérive du gaz oléfiant, C^4H^4, par perte d'hydrogène :

$$C^4H^4 = C^4H^2 + H^2.$$

Tantôt il n'existe aucune relation simple et immédiate entre le corps décomposé et les produits plus ou moins nombreux de sa destruction. Par exemple, l'acide oléique, $C^{36}H^{34}O^4$, distillé avec un alcali, fournit à la fois du gaz oléfiant, C^4H^4, du propylène, C^6H^6, du butylène, C^8H^8, et un grand nombre d'autres carbures.

§ 4. — Formation des carbures par synthèse.

1. *Union des éléments.* — Par synthèse, les carbures d'hydrogène résultent d'abord de l'union des éléments, libres ou naissants, puis de la combinaison réciproque des premiers carbures ainsi formés, soit entre eux, soit avec l'hydrogène. Ainsi le carbone et l'hydrogène libres forment l'acétylène, C^4H^2; le carbone et l'hydrogène naissants forment le gaz des marais, C^2H^4.

2. *Union des carbures avec l'hydrogène.* — L'acétylène, ensuite, s'unit directement à l'hydrogène pour former l'éthylène, C^4H^4 :

$$C^4H^2 + H^2 = C^4H^4,$$

lequel engendre l'hydrure d'éthylène, C^4H^6 :

$$C^4H^4 + H^2 = C^4H^6.$$

3. *Condensation des carbures.* — Ce même acétylène libre, étant condensé par la chaleur, se change en benzine, $C^{12}H^6$:

$$3C^4H^2 = C^{12}H^6.$$

4. *Combinaison des carbures libres.* — Il se combine encore directement avec l'éthylène pour constituer un nouveau carbure, l'éthylacétylène :

$$C^4H^2 + C^4H^4 = C^8H^6;$$

Il s'unit directement à la benzine, pour constituer le styrolène, $C^{16}H^8$:

$$C^4H^2 + C^{12}H^6 = C^{16}H^8;$$

Il s'unit directement au styrolène, pour constituer d'abord l'hydrure de naphtaline, $C^{20}H^{10}$, puis la naphtaline, $C^{20}H^8$ (avec perte d'hydrogène) :

$$C^4H^2 + C^{16}H^8 = C^{20}H^8 + H^2,$$

et ainsi de suite.

5. *Carbures polymères.* — La benzine, le styrolène, l'hydrure de naphtaline résultent de l'union successive et directe de plusieurs molécules d'acétylène : ils renferment les mêmes éléments, dans la même proportion, mais avec des condensations différentes : ces carbures sont dits *polymères* de l'acétylène.

6. *Combinaison des carbures naissants.* — On peut aussi réunir les carbures dans les conditions de l'état naissant. Par exemple, le formène naissant et la benzine naissante engendrent le toluène, $C^{14}H^{8}$ (avec perte d'hydrogène) :

$$C^2H^4 + C^{12}H^6 = C^{14}H^8 + H^2;$$

le formène naissant et le toluène naissant engendrent le xylène $C^{16}H^{10}$:

$$C^2H^4 + C^{14}H^8 = C^{16}H^{10} + H^2.$$

En général, tous les termes d'une série homologue peuvent être ainsi formés par l'union successive du formène naissant avec le premier terme de la série.

§ 5. — Ordre adopté.

Sans nous arrêter davantage à ces notions générales et sans chercher à tracer le tableau des réactions des carbures d'hydrogène, nous choisirons des corps particuliers comme types de chaque famille : par exemple, le formène sera pris comme type des carbures forméniques ; l'éthylène sera pris comme type des carbures éthyléniques ; l'acétylène, des carbures acétyléniques ; la benzine, des carbures benzéniques, etc., et nous exposerons avec détail l'histoire de ces carbures fondamentaux, en commençant par l'acétylène, celui dont la synthèse est la plus simple, dont les réactions sont les plus tranchées, et dont les transformations directes servent à former le plus grand nombre d'autres carbures d'hydrogène.

CHAPITRE DEUXIÈME

ACÉTYLÈNE : C^4H^2.

§ 1. — Synthèse de l'acétylène.

L'acétylène pur est formé par l'union directe du carbone et de l'hydrogène,

$$2C^2 + H^2 = C^4H^2,$$

et c'est jusqu'ici le seul carbure d'hydrogène qui soit dans cette condition. La combinaison des éléments s'effectue sous l'influence de l'arc électrique; elle a été décrite dans le premier chapitre (p. 8).

On peut aussi former l'acétylène avec les divers gaz carbonés exempts d'hydrogène, tels que l'oxyde de carbone, la vapeur de sulfure de carbone et l'azoture de carbone (cyanogène), en mélangeant ces gaz avec de l'hydrogène, et en faisant passer au travers du mélange une série d'étincelles électriques. L'expérience est facile et très-brillante avec le cyanogène:

$$C^4Az^2 + H^2 = C^4H^2 + Az^2;$$

elle est lente et pénible, quoique non moins décisive, avec l'oxyde de carbone :

$$2C^2O^2 + 5H^2 = C^4H^2 + 2H^2O^2.$$

On constate la production de l'acétylène au moyen d'une solution ammoniacale de chlorure cuivreux, après avoir enlevé, s'il y a lieu, les gaz absorbables par la potasse. Il se forme alors un précipité rouge et caractéristique d'acétylure cuivreux.

§ 2. — Formations régulières de l'acétylène par analyse.

1. L'acétylène prend naissance dans une foule de circonstances par l'analyse des matières organiques et spécialement par l'action de

la chaleur rouge, par celle de l'étincelle électrique, par la combustion incomplète. Citons d'abord les réactions dans lesquelles il existe une relation régulière entre la formule de l'acétylène et celle des corps qui l'engendrent.

2. Telle est la production de l'acétylène *au moyen du formène* (gaz des marais) :

$$2C^2H^4 = C^4H^2 + 3H^2.$$

1° On la réalise en dirigeant le formène à travers un tube de porcelaine rouge de feu; on constate la formation de l'acétylène en faisant barboter les gaz dans une solution ammoniacale de chlorure cuivreux.

2° On réussit mieux encore en faisant traverser le formène par une série d'étincelles électriques. En absorbant de temps en temps l'acétylène formé, on peut transformer ainsi en acétylène jusqu'à 90 p. 100 d'une quantité donnée de formène.

3° On peut aussi enflammer le formène dans une éprouvette presque horizontale, après y avoir versé un peu de chlorure cuivreux ammoniacal : le composé rouge spécifique apparaît sur les parois.

4° Enfin on peut ôter à l'avance l'excès d'hydrogène qui entre dans la composition du formène, comparé à l'acétylène, en traitant le formène par le chlore, ce qui fournit un dérivé trichloré (chloroforme) C^2HCl^3 :

$$C^2H^4 + Cl^3 - H^3 = C^2HCl^3;$$

puis on enlève le chlore à son tour au moyen d'un métal, en dirigeant, par exemple, la vapeur du chloroforme sur du cuivre chauffé au rouge :

$$2C^2HCl^3 + 6Cu^2 = C^4H^2 + 6Cu^2Cl.$$

La transformation du formène, C^2H^4, en acétylène, C^4H^2, représente une sorte de synthèse, ou plus exactement de condensation moléculaire, puisqu'un litre d'acétylène renferme autant de carbone que deux litres de formène. Les méthodes par lesquelles on réalise ici cette condensation, soit au moyen de la chaleur, soit par l'intermédiaire d'un dérivé chloré, sont d'une application générale en chimie organique.

3. On peut aussi former l'acétylène, et plus régulièrement encore, *au moyen de l'éthylène* (gaz oléfiant). Il suffit d'ôter à l'éthylène, C^4H^4, la moitié de l'hydrogène qu'il renferme :

$$C^4H^4 = C^4H^2 + H^2.$$

On y parvient :

1° Par l'action de la chaleur rouge ;

2° Par l'action de l'étincelle électrique ;

3° Par la combustion incomplète.

Toutes ces réactions sont faciles à effectuer avec les appareils et dans les conditions décrites tout à l'heure en parlant du formène ; mais elles donnent lieu à une proportion bien plus considérable d'acétylène.

4° On peut aussi unir d'abord l'éthylène avec le chlore ou le brome, ce qui produit, par exemple, un bromure d'éthylène, $C^4H^4Br^2$; puis on traite ce bromure par une solution alcoolique et chaude de potasse, contenue dans deux vases successifs, de façon à séparer sous forme d'acide bromhydrique (ou plutôt de bromure de potassium et d'eau), la totalité du brome qu'il renferme. L'acétylène est mis à nu et se dégage :

$$C^4H^4Br^2 - 2HBr = C^4H^2.$$

§ 3. — Conditions universelles de la formation de l'acétylène.

Le formène et l'éthylène sont les composés qui fournissent l'acétylène par les réactions les plus régulières. Mais l'acétylène se forme aussi dans des conditions semblables avec presque tous les composés organiques.

1° Par l'*action de la chaleur rouge* sur l'alcool, l'éther, l'aldéhyde, l'esprit de bois, l'amylène, les corps gras, etc., en un mot, sur presque tous les corps organiques, l'acétylène prend naissance. Sa production est surtout considérable avec les corps qui dérivent de l'éthylène, avec l'éther par exemple, comme on devait s'y attendre.

C'est en vertu de cette réaction générale que l'acétylène fait partie du gaz de l'éclairage, mélange de divers corps gazeux obtenus dans la distillation sèche de la houille. Pour y constater la présence de l'acétylène, on peut faire barboter le gaz de l'éclairage dans une solution ammoniacale de chlorure cuivreux. Mais l'expérience est plus brillante, en remplissant d'abord à sec et par déplacement un flacon d'un litre avec du gaz de l'éclairage ; on y verse ensuite 2 ou 3 centimètres cubes du réactif cuivreux. L'acétylure cuivreux se manifeste aussitôt, sous l'apparence d'un enduit rouge d'un éclat singulier.

2° Par l'*action de l'étincelle électrique*, sur les gaz et autres composés organiques. Cette action a déjà été signalée en parlant du formène. Elle est si prompte et si nette qu'elle permet de reconnaître

aussitôt et avec certitude la présence de quelques millièmes d'une vapeur organique, d'essence de térébenthine, par exemple, mélangée avec de l'hydrogène.

3° L'acétylène se forme même sous l'influence de la *décharge obscure* et sans étincelle, mais en très-petite quantité.

4° Par la *combustion incomplète* de presque tous les composés organiques. Versons, par exemple, quelques gouttes d'éther dans une grande éprouvette, ajoutons-y 2 ou 3 centimètres cubes de chlorure cuivreux ammoniacal et enflammons la vapeur. Cela fait, inclinons l'éprouvette presque horizontalement et faisons-la tourner lentement entre les doigts, nous verrons aussitôt toute la surface intérieure se tapisser d'une magnifique nappe rouge d'acétylure cuivreux. La même expérience réussit avec l'amylène, avec les pétroles très-volatils, et généralement avec tous les gaz ou vapeurs suffisamment volatils.

On obtient le même résultat avec les corps peu volatils, tels que l'essence de térébenthine, l'huile, l'acide stéarique, etc., en les projetant dans un creuset chauffé d'avance au rouge, de façon à les enflammer, et en aspirant les gaz formés au moyen d'un tube métallique placé dans l'intérieur de la flamme.

En général, dans toute combustion incomplète, dans toute flamme émettant du noir de fumée, il y a production d'acétylène. Si l'on observe que l'éclairage, soit au moyen des becs de gaz, soit au moyen des bougies, ne se produit qu'à la condition de laisser dans la flamme une certaine proportion de charbon suspendu, c'est-à-dire d'opérer une combustion incomplète, on comprendra toute l'importance de la production de l'acétylène dans les conditions qui viennent d'être décrites.

5° La production de l'acétylène *par combustion incomplète* peut avoir lieu *sans le concours de la chaleur :* par exemple, ce carbure apparaît au pôle positif, en même temps que l'oxygène, dans l'électrolyse de certains sels organiques, tels que les benzoates, les aconitates, les succinates, etc.

§ 4. — **Préparation et propriétés.**

1. Décrivons maintenant la préparation de l'acétylène et ses propriétés.

Pour préparer l'acétylène, on commence par se procurer une grande quantité d'acétylure cuivreux, soit par la décomposition de la vapeur d'éther au rouge, soit par la décomposition du bromure d'éthylène au moyen de la potasse alcoolique : les gaz obtenus sont

dirigés à travers deux ou trois grands flacons, remplis par une dissolution ammoniacale de chlorure cuivreux. Mais le procédé le plus économique et le moins pénible consiste à aspirer au moyen d'une trompe le gaz de l'éclairage, incomplétement brûlé dans la cheminée qui surmonte un bec de Bunsen. En réglant convenablement l'appel, on obtient un rendement considérable, presque sans surveillance. Dans tous les cas, on prépare donc d'abord l'acétylure cuivreux.

On lave cet acétylure par décantation, puis on l'introduit tout humide dans une fiole avec la moitié de son volume d'acide chlorhydrique ordinaire ; on fait bouillir : l'acétylène se dégage et il est recueilli sur le mercure ; on l'agite avec un peu de potasse pour le purifier.

2. C'est un gaz incolore, doué d'une odeur fétide et désagréable, assez soluble dans l'eau, qui en dissout environ son volume ; il est plus soluble encore dans l'alcool et dans les autres liquides organiques. Il n'a pas été liquéfié. Il brûle avec une flamme blanche et un abondant dépôt de noir de fumée. Sa densité est égale à 13 fois celle de l'hydrogène, c'est-à-dire qu'elle est exprimée par le nombre 0,91 : conformément à la formule C^4H^2.

3. La composition de ce gaz est établie par son analyse eudiométrique. En effet, 1 volume d'acétylène exige pour brûler entièrement 2 volumes 1/2 d'oxygène, et donne naissance à 2 volumes d'acide carbonique et à 1 volume de vapeur d'eau :

$$C^4H^2 + O^{10} = 2C^2O^4 + H^2O^2$$
$$4 \text{ v.} \quad 10 \text{ v.} \quad 8 \text{ v.} \quad 4 \text{ v.}$$

Cette combustion est accompagnée par une violente explosion.

Nous allons examiner les réactions que l'acétylène éprouve de la part des corps simples composés les plus répandus, tels que l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le chlore, le brome, l'iode, les métaux, les hydracides, l'acide sulfurique, les autres carbures d'hydrogène, etc. ; nous terminerons par l'étude détaillée de l'action remarquable que la chaleur exerce sur l'acétylène.

§ 5. — Action de l'hydrogène.

1. L'hydrogène produit avec l'acétylène deux composés : le premier est l'éthylène, formé à volumes gazeux égaux :

$$C^4H^2 + H^2 = C^4H^4.$$

Le second est l'hydrure d'éthylène, formé par 2 volumes d'hydrogène et 1 volume d'acétylène :

$$C^4H^2 + 2H^2 = C^4H^6.$$

2. Voici comment on obtient *l'éthylène :*

1° L'hydrogène libre et l'acétylène libre réagissent directement au rouge sombre et se combinent lentement, en formant de l'éthylène; mais la réaction se complique de divers autres produits, qui résultent de l'influence propre de la chaleur sur l'acétylène.

2° On réussit mieux avec les corps naissants. Par exemple, l'acétylène, mis en présence de l'eau et de certains protoxydes, s'empare de l'hydrogène de l'eau, tandis que l'oxygène de l'eau se porte sur le protoxyde. C'est ce qui arrive, entr'autre, avec le sulfate de protoxyde de chrome, dissous dans un mélange de chlorhydrate d'ammoniaque et d'ammoniaque. La belle liqueur bleue ainsi obtenue absorbe aussitôt l'acétylène; mais bientôt elle se remplit de fines bulles gazeuses, qui se dégagent lentement; c'est de l'éthylène :

$$C^4H^2 + 2Cr^2O^2 + H^2O^2 = C^4H^4 + 2Cr^2O^3.$$

3° L'acétylène naissant et l'hydrogène naissant se combinent plus aisément encore : on peut l'observer en faisant réagir l'acétylure cuivreux sur le zinc et sur l'eau, en présence de l'ammoniaque. En effet, les dissolutions alcalines attaquent le zinc avec production d'hydrogène, lequel se porte sur l'acétylure cuivreux pour le changer en éthylène.

L'éthylène est donc le premier terme de l'hydrogénation de l'acétylène.

3. Pour obtenir le second terme, c'est-à-dire *l'hydrure d'éthylène :*

1° Il suffit de chauffer au rouge sombre l'hydrogène libre avec l'éthylène libre, dans une cloche courbe ; les deux gaz se combinent peu à peu, avec formation d'hydrure d'éthylène :

$$C^4H^4 + H^2 = C^4H^6.$$

2° On peut aussi opérer avec l'hydrogène naissant et en partant de l'acétylène. A cette fin, on combine d'abord à froid l'acétylène avec l'acide iodhydrique, ce qui fournit un diiodhydrate d'acétylène, $C^4H^2.2HI$; puis on chauffe ce composé à 280 degrés dans un tube de verre scellé et très-résistant, avec une solution extrêmement concentrée d'acide iodhydrique (densité double de l'eau). A cette température, l'hydracide tend à se résoudre en iode et hydrogène, c'est-à-dire qu'il fournit de l'hydrogène naissant; il attaque ainsi tous les com-

posés organiques et les transforme en carbures forméniques. Le diiodhydrate d'acétylène, en particulier, est changé par l'acide iodhydrique en hydrure d'éthylène :

$$C^4H^2.2HI + 2HI = C^4H^6 + 2I^2.$$

3° On peut encore attaquer par la même méthode le bromure d'éthylène, $C^4H^4Br^2$, lequel dérive directement de l'éthylène et indirectement de l'acétylène : on obtient également de l'hydrure d'éthylène.

Ce sont là des exemples des méthodes générales par lesquelles on peut faire agir l'hydrogène sur les principes organiques.

§ 6. — Action de l'oxygène.

1. L'oxygène agit sur l'acétylène directement, ou à l'état naissant. Directement, il agit au rouge, et alors il le change en eau et en acide carbonique, comme il a été dit plus haut. Si la proportion d'oxygène est insuffisante, il se produit un dépôt de charbon.

2. Dès la température ordinaire, l'acétylène et l'oxygène de l'air, mis en présence d'une solution alcaline, réagissent lentement et avec production d'*acide acétique*, lequel demeure uni à l'alcali :

$$C^4H^2 + O^2 + H^2O^2 = C^4H^4O^4.$$

La réaction exige plusieurs mois pour s'accomplir.

3. La réaction exercée par l'oxygène naissant est plus rapide. En effet, tantôt l'acétylène s'unit à l'oxygène par une addition directe, pour former de l'acide acétique, avec l'intervention des éléments de l'eau; tantôt l'union a lieu dans le rapport de 2 volumes d'oxygène pour 1 volume d'acétylène, en formant de l'acide oxalique :

$$C^4H^2 + 2O^4 = C^4H^2O^8.$$

On peut encore changer l'acétylène en acide formique :

$$C^4H^2 + 2O^4 = C^2H^2O^4 + C^2O^4.$$

4. Pour obtenir l'*acide oxalique*, on fait tomber goutte à goutte une solution de permanganate de potasse, additionnée de potasse caustique, dans un flacon contenant de l'acétylène. La liqueur se décolore presque aussitôt, en précipitant des flocons bruns de peroxyde de manganèse. Il suffit de la filtrer, de la rendre acide par l'acide acétique et d'y verser un sel de chaux, pour observer un précipité caractéristique d'oxalate de chaux.

5. Pour obtenir *l'acide acétique*, on traite une dissolution aqueuse d'acétylène par une solution étendue d'acide chromique pur. Au bout de quelques jours, l'acétylène a disparu et il est remplacé par l'acide acétique :

$$C^4H^2 + O^2 + H^2O^2 = C^4H^4O^4.$$

6. Opère-t-on avec le gaz acétylène et l'acide chromique concentré, l'action est violente, immédiate, accompagnée par un grand dégagement de chaleur : mais elle ne produit guère que les acides carbonique et *formique*.

Ainsi les acides acétique, oxalique et formique, tous corps des plus importants soit dans les opérations de l'art, soit dans la nature, peuvent être formés de toutes pièces par l'union successive de leurs trois éléments, carbone, hydrogène et oxygène.

§ 7. — Action de l'azote.

L'azote s'unit directement à l'acétylène, à volumes gazeux égaux et sans condensation, pour constituer *l'acide cyanhydrique* :

$$C^4H^2 + Az^2 = 2C^2HAz.$$

Cette union s'effectue sous l'influence de l'étincelle électrique. On fait passer pendant quelque temps une série de fortes étincelles dans le mélange des deux gaz, dilués avec huit à dix fois leur volume d'hydrogène, addition qui a pour but d'empêcher la précipitation du carbone. Le gaz acquiert une forte odeur prussique ; on l'agite avec une très-petite quantité de potasse, de façon à fixer l'acide cyanhydrique ; on lave l'éprouvette avec un peu d'eau, on verse dans la liqueur une goutte d'un mélange récent de sulfates ferreux et ferrique purs, afin de transformer le cyanure de potassium en cyanoferrure. En acidulant la liqueur avec précaution par l'acide chlorhydrique, le bleu de Prusse se manifeste aussitôt.

Tout gaz ou vapeur organique se changeant en acétylène par l'étincelle, il en résulte que la formation de l'acide cyanhydrique peut être réalisée au moyen de l'azote pur et d'un composé hydrocarboné quelconque : l'expérience vérifie cette déduction.

§ 8. — Action des corps halogènes.

1. *Chlore.* — Le chlore forme avec l'acétylène deux chlorures, $C^4H^2Cl^2$ et $C^4H^2Cl^4$, formés suivant les mêmes rapports de volume que les deux hydrures.

La réaction du chlore sur l'acétylène peut être directe ou indirecte. Le mélange des deux gaz ne réagit pas dans l'obscurité absolue; mais, sous l'influence de la lumière diffuse, ce mélange fait en général explosion, avec dépôt de charbon et formation d'acide chlorhydrique :

$$C^4H^2 + Cl^2 = 2C^2 + 2HCl.$$

Quelquefois cependant, les deux gaz réagissent peu à peu et tranquillement, en formant un chlorure liquide :

$$C^4H^2 + Cl^2 = C^4H^2Cl^2.$$

Pour obtenir à coup sûr les chlorures d'acétylène, il est préférable de prendre un intermédiaire, le perchlorure d'antimoine. En effet, ce corps légèrement chauffé absorbe l'acétylène. en formant un composé cristallisable:

$$C^4H^2, SbCl^5.$$

Distille-t-on ce dernier, on obtient le protochlorure d'acétylène :

$$C^4H^2SbCl^5 = C^4H^2Cl^2 + SbCl^3.$$

En présence d'un excès de perchlorure d'antimoine, la distillation fournit du perchlorure d'acétylène :

$$C^4H^2SbCl^5 + SbCl^5 = C^4H^2Cl^4 + 2SbCl^3.$$

2. Le *protochlorure d'acétylène*, $C^4H^2Cl^2$, est un liquide mobile et éthéré, neutre, insoluble dans l'eau, plus dense que cette substance, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il bout à 55°.

Chauffé à 360°, dans un tube scellé, il se décompose lentement en charbon et acide chlorhydrique :

$$C^4H^2Cl^2 = C^4 + 2HCl ;$$

ce fait explique la réaction ordinaire du chlore sur l'acétylène. Chauffé avec de la potasse aqueuse vers 200°, ou avec la potasse alcoolique à 100°, le protochlorure d'acétylène se transforme en *acétate de potasse :*

$$C^4H^2Cl^2 + 3(KO, HO) = C^4H^3KO^4 + 2KCl + H^2O^2.$$

3. Le *perchlorure d'acétylène* est un liquide neutre, dense, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, etc. Il bout vers 147°.

Chauffé à 300°, il se décompose en acide chlorhydrique et *chlorhydrate d'acétylène chloré*.

$$C^4H^2Cl^4 = C^4Cl^2, HCl + HCl.$$

Vers 360°, le dernier équivalent d'hydracide se dégage; mais le chlorure C^4Cl^2 se transforme en même temps en un corps de formule triple, $C^{12}Cl^6$, la *benzine perchlorée*.

$$3C^4Cl^2 = C^{12}Cl^6.$$

Ce nouveau corps, désigné parfois sous le nom de *chlorure de Julin*, se présente en belles aiguilles cristallines, fusibles à 228°, et qui entrent en ébullition vers 325°. Il est très-stable. Il prend naissance toutes les fois qu'un composé organique riche en chlore éprouve l'action de la température rouge.

Sous l'influence de la potasse alcoolique, le perchlorure d'acétylène engendre d'abord le composé $C^4Cl^2.HCl$, puis il se transforme en un acide nouveau, l'*acide glicolique*, $C^4H^4O^6$:

$$C^4H^2Cl^4 + 5(KO, HO) = C^4H^3KO^6 + 4KCl + 2H^2O^2.$$

Le chlore agissant sur le perchlorure d'acétylène, prend la place de l'hydrogène et forme du *chlorure d'éthylène perchloré*,

$$C^4H^2Cl^4 + 2Cl^2 = C^4Cl^6 + 2HCl,$$

substance cristallisée, douée d'une odeur camphrée, et qui bout vers 180°.

Ce nouveau corps, traité par la potasse aqueuse à 200°, ou par la potasse alcoolique à 100°, fournit de l'*acide oxalique*

$$C^4Cl^6 + 8(KO, HO) = C^4O^6, 2KO + 6KCl + 4H^2O^2.$$

4. Il résulte de ces faits que les dérivés chlorés de l'acétylène peuvent servir d'intermédiaires réguliers pour oxyder ce carbure d'hydrogène. A cette fin, on l'associe d'abord au chlore, puis on sépare ce dernier élément à l'aide d'un alcali :

$C^4H^2Cl^2$	fournit	$C^4H^2O^2, H^2O^2$	ou	$C^4H^4O^4$	Ac. acétique,
$C^4H^2Cl^4$		$C^4H^2O^2, H^2O^2$	ou	$C^4H^4O^6$	Ac. glycolique,
C^4Cl^6		C^4O^6, H^2O^2	ou	$C^4H^2O^8$	Ac. oxalique.

Ce sont là des réactions générales dans l'étude des principes organiques.

5. *Brome.* Le brome et l'acétylène forment deux bromures, tous deux liquides, l'un à volumes gazeux égaux. . . . . $C^4H^2Br^2$;

L'autre avec un volume double de vapeur de brome. . . $C^4H^2Br^4$.

Ces composés se forment dès la température ordinaire; on obtient l'un ou l'autre, suivant les proportions relatives et l'intensité de la lumière : mais il arrive parfois que le brome et l'acétylène demeurent quelque temps en contact sans réagir; puis l'action a lieu tout d'un coup.

6. *Iode.* — L'iode se combine lentement à 100° avec l'acétylène, en formant un bel iodure, $C^4H^2I^2$, cristallisé en longues aiguilles blanches, stables, flexibles et sublimables.

On remarquera que les rapports de combinaison entre l'acétylène et les corps halogènes sont les mêmes qu'entre l'acétylène et l'hydrogène.

§ 9. — **Combinaisons métalliques.**

1. L'acétylène forme avec les métaux des composés nombreux et remarquables. Les uns résultent de la substitution des métaux alcalins à l'hydrogène ; ce sont des acétylures :

Acétylure monosodique.	C^4HNa,
Acétylure disodique.	C^4Na^2.

Les autres dérivent des métaux proprement dits, par substitution du métal à l'hydrogène et addition simultanée des éléments d'un oxyde métallique ou d'un chlorure, d'un bromure, d'un iodure, etc. : ce sont les véritables oxydes et les sels de certains radicaux métalliques composés, qui dérivent de l'acétylène :

Oxyde d'argentacétyle.	$(C^4HAg^2)O$,
Chlorure —	$(C^4HAg^2)Cl$,
Sulfate —	$(C^4HAg^2)O, SO^3$.
Oxyde de cuprosacétyle.	$(C^4H\text{Ȼ}u^2)O$,
Chlorure —	$(C^4H\text{Ȼ}u^2)Cl$,
Bromure —	$(C^4H\text{Ȼ}u^2)Br$,
Iodure —	$(C^4H\text{Ȼ}u^2)I$.

Quelques mots sur ces divers composés.

2. Les *acétylures de potassium* et de *sodium* se préparent par la réaction directe des métaux alcalins sur l'acétylène. Par exemple, on chauffe doucement le potassium avec l'acétylène dans une cloche courbe; le métal prend feu, déplace l'hydrogène et forme un acéty-

lure d'abord charbonneux, mais qui prend, à une plus haute température, une apparence bronzée.

Les acétylures alcalins prennent aussi naissance dans la réaction des métaux alcalins sur l'acide carbonique, sur les carbonates et sur l'oxyde de carbone. L'eau les décompose violemment, en reproduisant de l'acétylène.

3. L'*oxyde de cuprosacétyle* est une poudre rouge brunâtre, qui prend naissance dans la réaction de l'acétylène sur le chlorure cuivreux ammoniacal, lorsqu'on lave à plusieurs reprises le précipité avec de l'ammoniaque. Le précipité qui se forme tout d'abord, et que nous avons si souvent employé (sous le nom abrégé d'*acétylure cuivreux*, pour caractériser l'acétylène), est un oxychlorure de cuprosacétyle. L'ammoniaque en excès en élimine le chlore et l'amène à l'état d'oxyde.

L'oxyde de cuprosacétyle sec détone avec violence sous l'influence du choc, ou d'une température supérieure à 120°, propriété qu'il partage avc l'oxychlorure. Aussi la formation spontanée de ces composés dans les tuyaux de cuivre destinés à conduire le gaz de l'éclairage a-t-elle occasionné parfois des accidents graves. L'oxyde de cuprosacétyle se forme aux dépens du chlorure cuivreux, ЄuCl, d'après l'équation suivante :

$$2ЄuCl + 2AzH^3 + HO + C^4H^2 = (C^4HЄu^2)O + 2(AzH^3, HCl).$$

Il est décomposé par l'acide chlorhydrique, en régénérant de l'acétylène et du chlorure cuivreux :

$$(C^4HЄu^2)O + 2HCl = C^4H^2 + 2ЄuCl + HO.$$

Le *chlorure de cuprosacétyle* se prépare de la manière suivante : on dissout le chlorure cuivreux dans une solution concentrée de chlorure de potassium ; on remplit entièrement un vase avec cette liqueur, à l'abri du contact de l'air, et l'on y fait arriver bulle à bulle de l'acétylène. La liqueur jaunit, prend une teinte orange, puis elle dépose un précipité jaune et cristallin. C'est un sel double. On le lave par décantation, avec une solution concentrée de chlorure de potassium, ce qui le transforme bientôt en un composé pourpre ; on termine le lavage avec l'eau pure. Le dernier composé est le chlorure de cuprosacétyle. L'ammoniaque le transforme en oxyde ; l'acide chlorhydrique en régénère l'acétylène, etc.

On prépare de même les autres *sels de cuprosacétyle*. Ils sont insolubles et répondent terme pour terme aux sels de protoxyde de cuivre.

4. Aux sels d'argent correspondent de même les *sels d'argentacétyle.* On prépare l'*oxyde* au moyen du nitrate d'argent dissous dans l'ammoniaque. A l'état sec, c'est un corps blanc, fulminant et d'un maniement dangereux. L'acyde chlorhydrique en régénère l'acétylène.

Le *chlorure d'argentacétyle* est un précipité blanc et floconneux, que l'on obtient au moyen de l'acétylène et du chlorure d'argent dissous dans l'ammoniaque, etc.

5. Il existe encore un *oxyde d'aurosacétyle,* dérivé des protosels d'or,.un *oxyde de mercuracétyle,* etc., tous corps explosibles et analogues, comme les précédents, aux amidures métalliques.

§ 10. — Action des hydracides.

1. Nous avons maintenant à parler des réactions entre l'acétylène et les corps composés. Ce sont les hydracides qui exercent les plus simples de ces réactions.

Par exemple, l'acétylène, mis en présence d'une solution aqueuse et saturée à froid d'acide iodhydrique, est absorbé à froid dans l'espace de quelques jours. Il se forme ainsi, selon la concentration de l'acide et la durée de la réaction :

1° Un *monoiodhydrate* $C^4H^2.HI$, liquide pesant, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, doué d'une odeur irritante, bouillant à 62°;

2° Un *diiodhydrate,* $C^4H^2.2HI$, également liquide, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther, d'une densité égale à 2,7, bouillant à 182° sans décomposition marquée.

Les deux iodhydrates sont formés, l'un à volumes gazeux égaux, l'autre par un volume double de l'hydracide, précisément comme les combinaisons hydrogénées de l'acétylène. Ils sont assez stables; cependant, lorsqu'on les fait bouillir avec une solution alcoolique de potasse, ils régénèrent l'acétylène.

2. Les bromhydrates et chlorhydrates d'acétylène existent; mais ils n'ont pas été étudiés.

§ 11. — Hydrates d'acétylène.

1. L'acétylène peut être combiné avec les éléments de l'eau, à volumes gazeux égaux, et former un hydrate, $C^4H^2.H^2O^2$. Ce corps ne se forme pas directement; pour l'obtenir, on commence par unir l'acétylène à l'acide sulfurique, puis on décompose par l'eau la combinaison.

L'acide sulfurique monohydraté, mis en présence de l'acétylène, semble d'abord n'exercer sur le gaz qu'une faible action dissolvante, analogue à celle de l'eau pure. Mais si l'on agite avec persévérance et en opérant sur le mercure, on voit peu à peu l'absorption augmenter. Il faut trois quarts d'heure environ d'une agitation violente et continue, c'est-à-dire 3,000 secousses, pour faire absorber un litre d'acétylène par une trentaine de centimètres cubes d'acide sulfurique concentré. Il se forme ainsi un *acide acétylsulfurique*, $C^4H^2(S^2O^6,H^2O^2)$, dont le sel de baryte est neutre, soluble dans l'eau et cristallisable, $C^4H^2(S^2O^6,BaO,HO)$.

Le même acide acétylsulfurique, étendu de 10 à 15 parties d'eau et porté à l'ébullition, se décompose lentement, en régénérant de l'acide sulfurique et de l'*hydrate d'acétylène* ou *alcool acétylique*, lequel passe à la distillation :

$$C^4H^2(S^2O^6, H^2O^2) + H^2O^2 = C^4H^2(H^2O^2) + S^2O^6, H^2O^2.$$

L'alcool acétylique étant mélangé avec un excès d'eau, il est nécessaire de redistiller le produit : l'alcool acétylique passe avec les premiers produits ; il surnage en partie sous forme huileuse, et peut être plus complétement séparé de l'eau par une addition de carbonate de potasse cristallisé.

L'alcool acétylique est un liquide incolore, mobile, dont la volatilité est à peu près la même que celle de l'alcool ordinaire. Sa vapeur possède une odeur forte et est extrêmement irritante pour les narines et pour les yeux. L'alcool acétylique est fort soluble dans l'eau. Il se résinifie avec une grande promptitude au contact de l'air et s'altère très aisément sous l'influence de la plupart des réactifs.

L'alcool acétylique, $C^4H^2(H^2O^2)$, répond au monoiodhydrate $C^4H^2(HI)$ par la proportion des corps composants. Il est probable qu'il existe toute une série d'éthers acétyliques correspondants, qui résultent du remplacement des éléments de l'eau, ou de l'acide iodhydrique, par les éléments des autres acides, ceux-ci étant combinés de même à volumes gazeux égaux avec l'acétylène.

2. Au diiodhydrate $C^4H^2(HI)^2$, doivent aussi répondre un dihydrate $C^4H^2(H^2O^2)^2$ et des éthers diacides, formés dans les rapports de deux volumes gazeux de chaque acide pour un volume d'acétylène.

§ 12. — Corps engendrés par deux réactions successives.

Les composés qui précèdent ne sont pas les seuls que l'on puisse former avec l'acétylène. En effet, nous avons retracé le tableau des

corps obtenus en combinant le carbure avec une fois, ou deux fois, son volume gazeux d'un même corps, simple ou composé; mais on peut aussi combiner successivement l'acétylène avec deux corps différents. Par exemple, en l'unissant à l'hydrogène, puis au brome, on formera d'abord

L'éthylène. . . . . $C^4H^2(H^2)$,

puis

Le bromure d'éthylène. . . . . $C^4H^2(H^2)(Br^2)$;

De même en combinant l'acétylène à l'hydrogène, puis à l'acide iodhydrique, on forme l'iodhydrate d'éthylène ou

Éther iodhydrique. . . . . $C^4H^2(H^2)(HI)$;

De même en combinant l'acétylène à l'hydrogène, puis à l'eau, on forme l'hydrate d'éthylène ou

Alcool.. . . . . $C^4H^2(H^2)(H^2O^2)$;

De même en combinant l'acétylène à l'hydrogène, puis à l'oxygène, on forme

L'acide acétique. . . . . $C^4H^2(H^2)(O^4)$;

De même en combinant l'acétylène à l'hydrogène, puis à l'ammoniaque, on forme

L'éthylamine. . . . . $C^4H^2(H^2)(AzH^3)$.

Généralement, tous les composés qui renferment quatre équivalents de carbone peuvent être ainsi formés avec l'acétylène, par deux réactions successives. On exposera la formation de ces composés avec plus de détail en parlant de l'éthylène et de l'alcool.

§ 13. — Actions de l'électricité et de la chaleur sur l'acétylène. — Carbures pyrogénés.

1. L'acétylène, malgré l'extrême stabilité qu'attestent les conditions presque universelles de sa formation, l'acétylène, disons-nous, est promptement altéré par la chaleur et par l'étincelle électrique.

2. *Étincelle électrique.* L'acétylène, traversé par une série d'étincelles électriques, est aussitôt décomposé, avec formation d'hydrogène et abondant dépôt de charbon qui se sépare en longs filaments : ceux-ci

fournissent bientôt un passage facile à l'électricité, de façon à faire disparaître l'étincelle. Mais on rompt le pont formé, à l'aide de quelques secousses, et on poursuit l'expérience.

Cette décomposition contraste avec la synthèse directe de l'acétylène sous l'influence de l'arc électrique. Toutefois, la contradiction n'est qu'apparente. En effet, il est impossible de détruire complétement l'acétylène par l'étincelle: bientôt il s'établit un équilibre entre les deux actions contraires, de telle façon qu'on obtient un mélange de 7 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'acétylène, mélange stable désormais, quelle que soit la durée ultérieure du passage des étincelles électriques.

3. *Chaleur*. L'acétylène, soumis à l'action du rouge blanc, se décompose également avec dépôt de charbon; mais ici comme avec l'électricité, la décomposition demeure toujours incomplète, bien que la proportion de l'acétylène qui subsiste soit moindre.

Cette décomposition ne s'opère pas directement; mais elle présente des degrés successifs et le mécanisme en est des plus intéressants. Pour étudier la réaction dans toute sa netteté, il faut la provoquer à la température la plus basse possible.

4. *Synthèse de la benzine*. — On y parvient en chauffant l'acétylène au rouge sombre. Le gaz doit être renfermé dans une cloche courbe de verre vert, placée sur le mercure et dont l'orifice inférieur est fermé par un bouchon de liége. Au bout de quelques minutes, la cloche se remplit de vapeurs blanches, lesquelles ne tardent pas à se condenser en un liquide, à la surface du mercure contenu dans le col de la cloche. Après une demi-heure environ l'acétylène est transformé. On laisse refroidir la cloche, on la débouche sur le mercure; celui-ci s'y élève aussitôt et la remplit presque entièrement. On introduit une nouvelle proportion d'acétylène et l'on recommence l'opération, et ainsi de suite jusqu'à dix ou douze fois.

Le liquide qui prend naissance est principalement formé par la *benzine*, $C^{12}H^6$. La benzine résulte de la réunion de trois molécules d'acétylène en une seule sous l'influence de la chaleur:

$$3C^4H^2 = C^{12}H^6.$$

On peut l'isoler en nature ; on peut aussi en constater la formation en la changeant en matière colorante.

Décrivons cette expérience, à cause de la grande importance que présente la synthèse de la benzine. Pour la démontrer, on fait écouler le mercure contenu dans la cloche courbe et l'on y verse quelques gouttes d'acide nitrique fumant, lequel transforme aussitôt la benzine

en nitrobenzine. En versant de l'eau dans la cloche, on précipite la nitrobenzine et la liqueur manifeste l'odeur d'amandes amères, qui caractérise ce composé. On agite le tout avec de l'éther, qui dissout et rassemble la nitrobenzine; on décante l'éther et on l'évapore avec précaution dans une petite cornue : la nitrobenzine, moins volatile, reste dans la cornue. On y introduit un peu d'acide acétique ordinaire et de limaille de fer, et l'on distille lentement, de façon à changer la nitrobenzine en aniline. Le liquide distillé est neutralisé avec un peu de chaux éteinte, étendu d'eau, filtré, et mélangé avec une solution limpide et diluée de chlorure de chaux : il se développe aussitôt une magnifique coloration bleu violacée, caractéristique.

L'acétylène peut donc être changé directement en benzine : la synthèse de la benzine par les éléments est ainsi effectuée par deux opérations successives; dans la première, on unit le carbone et l'hydrogène pour constituer l'acétylène; dans la seconde, on condense l'acétylène, pour constituer la benzine.

5. *Synthèse des Carbures pyrogénés.* — Non-seulement l'acétylène se condense, c'est-à-dire se combine avec lui-même; mais il peut aussi contracter des combinaisons directes avec les autres carbures d'hydrogène. En effet, l'acétylène chauffé à la température du rouge sombre avec les carbures d'hydrogène se combine lentement et par voie directe avec un grand nombre de ces composés. Par exemple, il s'unit à volumes gazeux égaux avec l'éthylène, pour constituer *l'éthylacétylène*, C^8H^6 :

$$C^4H^2 + C^4H^4 = C^8H^6;$$

il se combine directement à la benzine pour former d'abord le *styrolène*, $C^{16}H^8$:

$$C^4H^2 + C^{12}H^6 = C^{16}H^8;$$

puis *l'hydrure de naphtaline*, $C^{20}H^{10}$:

$$C^4H^2 + C^{16}H^8 = C^{20}H^{10},$$

et la *naphtaline* elle-même, $C^{20}H^8$:

$$C^4H^2 + C^{16}H^8 = C^{20}H^8 + H^2.$$

L'acétylène se combine encore avec la naphtaline pour constituer l'*acénaphtène*, $C^{24}H^{10}$:

$$C^4H^2 + C^{20}H^8 = C^{24}H^{10},$$

et ainsi de suite. Il se forme par là des carbures de plus en plus condensés, engendrés pour la plupart avec perte d'hydrogène.

Chacun de ces carbures réagit à son tour, tant sur l'acétylène que sur les autres carbures qui en dérivent. Par exemple, la benzine et le styrolène engendrent l'*anthracène*, $C^{28}H^{10}$, toujours par réaction directe.

$$C^{12}H^{6} + C^{16}H^{8} = C^{28}H^{10} + 2H^{2}.$$

La suite indéfinie de ces combinaisons progressives se déroule ainsi, par l'action prolongée de la chaleur sur l'acétylène, et en raison de l'action que ce carbure ne tarde pas à exercer sur la benzine formée tout d'abord et sur les produits successifs de sa condensation. Le charbon, circonstance remarquable, en présente le produit final et limite de ces condensations, parce qu'elles sont accompagnées pour la plupart par une perte progressive et toujours croissante d'hydrogène.

Les mêmes phénomènes président à une multitude de réactions pyrogénées. Ils fournissent des méthodes générales pour former de toutes pièces les principaux carbures qui renferment 4 équivalents de carbone, ou des multiples de ce nombre. Quant aux carbures qui renferment 2 équivalents de carbone, tels que le formène; quant à ceux qui contiennent 6, 10, etc. équivalents de carbone etc., c'est-à-dire des nombres intermédiaires entre les multiples de 4, ces carbures peuvent aussi être formés par synthèse pyrogénée, à partir de l'acétylène libre : mais le mécanisme qui leur donne naissance est un peu plus compliqué que les précédents.

Nous l'exposerons en parlant de l'hydrure d'éthylène et du formène.

En résumé, l'action de la chaleur sur l'acétylène libre peut engendrer, directement ou indirectement, la plupart des carbures d'hydrogène.

CHAPITRE TROISIÈME

ÉTHYLÈNE OU GAZ OLÉFIANT : C^4H^4

§ 1. — Synthèse de l'éthylène.

1. L'éthylène, C^4H^4, autrement dit gaz oléfiant ou hydrogène bicarboné, se forme par la combinaison de l'hydrogène avec l'acétylène, à volumes gazeux égaux :

$$C^4H^2 + H^2 = C^4H^4.$$

On a décrit plus haut (p. 34) les circonstances de cette combinaison.

2. On peut aussi obtenir l'éthylène par la condensation du formène :

$$2C^2H^4 = C^4H^4 + 2H^2.$$

Cette condensation a lieu, en effet, sur une portion du formène libre, toutes les fois qu'on dirige ce gaz à travers un tube rouge ; elle se produit aussi sur le formène naissant, dans toutes les conditions où ce carbure se développe à une haute température. Ainsi, par exemple, le formène peut être préparé par la réaction régulière du sulfure de carbone et de l'hydrogène sulfuré sur le cuivre : or le carbure ainsi obtenu renferme une certaine proportion d'éthylène. Il en est de même du formène obtenu dans la distillation du formiate de baryte, et même du formène fabriqué au moyen de l'acétate de soude et des hydrates alcalins.

§ 2. — Formation de l'éthylène par décomposition.

L'éthylène se produit dans la décomposition régulière de divers principes organiques. Par exemple :

1° L'hydrure d'éthylène, C^4H^6, est décomposé en partie par la chaleur, en éthylène rouge et hydrogène :

$$C^4H^6 = C^4H^4 + H^2;$$

2° L'éther chlorhydrique, $C^4H^4(HCl)$, se décompose de même vers 400° à 500° en éthylène et acide chlorhydrique :

$$C^4H^4(HCl) = C^4H^4 + HCl;$$

3° L'alcool, $C^4H^4(H^2O^2)$, peut être aussi séparé en éthylène et en eau, soit par la chaleur rouge, soit et mieux par l'influence de l'acide sulfurique vers 170° :

$$C^4H^4(H^2O^2) = C^4H^4 + H^2O^2;$$

4° On peut encore enlever au bromure d'éthylène, $C^4H^4Br^2$, le brome qu'il renferme, en le chauffant à 275° avec du cuivre, de l'eau et de l'iodure de potassium, dans un tube scellé :

$$C^4H^4Br^2 + 2Cu^2 = C^4H^4 + 2Cu^2Br.$$

Ce procédé est précieux dans l'analyse, parce qu'il permet de recueillir de petites quantités d'éthylène disséminées dans un mélange gazeux, en les condensant dans le brome; on récolte ainsi jusqu'à des millièmes d'éthylène; puis on le régénère à l'état de pureté.

Toutes ces réactions sont générales dans l'étude des carbures éthyléniques, $C^{2n}H^{2n}$.

5° Citons encore l'électrolyse de l'acide succinique, $C^8H^6O^8$ (sous forme de sel de potasse), laquelle fournit de l'éthylène au pôle positif, par suite d'un phénomène secondaire d'oxydation :

$$C^8H^6O^8 = \underset{\text{Pôle} -}{H^2} + \underset{\text{Pôle} +}{(C^4H^4 + 2C^2O^4)}.$$

6° Enfin l'éthylène prend naissance dans les réactions complexes qui se développent lorsqu'un principe organique quelconque, riche en hydrogène, un corps gras par exemple, est soumis à l'action de la chaleur rouge, ou distillé en présence d'un alcali.

C'est en vertu d'une réaction de cette nature que l'éthylène se rencontre, à la dose de quelques millièmes, dans le gaz de l'éclairage; on évalue en général trop haut l'éthylène dans ce mélange, parce que l'on confond avec lui d'autres gaz et vapeurs hydrocarbonées analogues.

§ 3. — Préparation et propriétés.

1. L'éthylène se prépare par la décomposition de l'alcool. A cet effet on mélange l'alcool avec deux fois son volume d'acide sulfurique

concentré; on fait le mélange dans une fiole, on y incorpore une certaine quantité de sable pour empêcher la masse de se boursoufler, puis on chauffe avec précaution. Lorsque le liquide atteint la température de 165 à 170°, il dégage en abondance de l'éthylène.

Ce gaz est souillé par une grande quantité de vapeur d'éther, par de l'acide sulfureux, un peu d'acide carbonique, d'oxyde de carbone, etc. On le purifie en le faisant barboter dans une série de flacons laveurs contenant de l'eau, de la soude et de l'acide sulfurique concentré. On le recueille sur l'eau ou sur le mercure.

2. L'éthylène est un gaz incolore, doué d'une odeur de marée, lorsqu'il est tout à fait pur; mais en général cette odeur est masquée par celle des produits éthérés. Il peut être liquéfié avec le concours d'un froid intense et d'une pression considérable. Il est peu soluble dans l'eau, un peu plus soluble dans l'alcool et dans les liquides hydrocarbonés. Il brûle avec une flamme blanche et brillante et un léger dépôt de noir de fumée. Sa densité est égale à quatorze fois celle de l'hydrogène, c'est-à-dire qu'elle est la même que celle de l'azote et de l'oxyde de carbone, et représentée par le nombre 0,97. Un équivalent d'éthylène, c'est-à-dire 28 grammes, dégage en brûlant 334,000 calories : c'est à peu près la même quantité de chaleur que le carbone et l'hydrogène qu'il renferme.

3. La composition de l'éthylène peut être établie par l'analyse eudiométrique. En effet, 1 volume d'éthylène exige pour brûler 3 volumes d'oxygène; il produit 2 volumes d'acide carbonique et 2 volumes de vapeur d'eau :

$$\underset{4\text{ v.}}{C^4H^4} + \underset{12\text{ v.}}{O^{12}} = \underset{8\text{ v.}}{2C^2O^4} + \underset{8\text{ v.}}{2H^2O^2}.$$

Nous allons étudier successivement les réactions que l'éthylène éprouve de la part de la chaleur, de l'hydrogène, de l'oxygène, du chlore, des acides, etc.

§ 1. — Action de la chaleur sur l'éthylène.

1. Commençons par l'action de la chaleur. Les résultats, simples en principe, se compliquent par la succession d'une série de réactions qui se superposent et que nous croyons cependant utile de développer, parce qu'on observe une succession semblable dans l'action de la chaleur sur la plupart des principes organiques. Nous examinerons d'abord l'action de la chaleur sur l'éthylène pur, puis sur l'éthylène mélangé avec d'autres carbures, étude que l'on ne saurait séparer de la précédente.

2. *Éthylène pur.* — La chaleur rouge, en agissant sur l'éthylène pur, donne lieu d'abord à une séparation très-simple, celle du carbure en hydrogène et acétylène :

$$C^4H^4 = C^4H^2 + H^2.$$

Mais les deux produits de cette réaction provoquent aussitôt de nouveaux phénomènes, assez compliqués et que l'on peut surtout étudier en opérant dans une cloche courbe, maintenue à la température du rouge sombre.

1° D'un côté l'hydrogène et l'acétylène purs, ayant la propriété inverse de régénérer l'éthylène, il tend à s'établir entre les trois gaz un équilibre, analogue à celui qui préside à la dissociation des composés binaires : on conçoit donc que la décomposition de l'éthylène ne tarderait pas à s'arrêter, si l'acétylène n'éprouvait à mesure de nouvelles transformations.

2° Cependant l'hydrogène réagit aussi sur l'éthylène et il en transforme une portion très-notable en hydrure d'éthylène, C^4H^6, dont l'analyse permet de constater la formation. Cette réaction est également limitée par la tendance inverse de l'hydrure d'éthylène à se séparer en hydrogène et éthylène.

3° Mais l'hydrure d'éthylène ainsi formé éprouve bientôt une autre réaction très-importante; il se décompose en partie en acétylène et formène :

$$2C^4H^6 = 2C^2H^4 + C^4H^2 + H^2.$$

Cette réaction se développe suivant une proportion considérable. C'est elle qui engendre le formène signalé par les auteurs dans la décomposition de l'éthylène.

4° L'acétylène éprouve aussi pour son propre compte, au fur et à mesure de sa formation, l'action normale de la chaleur sur ce carbure isolé. Il se change en effet en benzine, $C^{12}H^6$; puis il donne naissance successivement au styrolène, $C^{16}H^8$, à la naphtaline, $C^{20}H^8$, etc. Ces divers carbures se produisent en quantités notables, lorsqu'on décompose l'éthylène par la chaleur rouge. Il se développe ainsi toute une suite de carbures, de plus en plus condensés et de plus en plus pauvres en hydrogène; le charbon représente le terme extrême de ces condensations.

Par ce côté l'action de la chaleur sur l'éthylène se ramène à la même théorie que l'action de la chaleur sur l'acétylène.

2. *Éthylène mélangé avec d'autres carbures.* — En général l'éthylène réagit à la température rouge sur les mêmes carbures que l'acétylène

et il donne naissance aux mêmes combinaisons directes, avec cette différence toutefois qu'il abandonne 2 équivalents d'hydrogène de plus.

Ainsi, l'éthylène et la benzine engendrent par réaction directe le styrolène, $C^{16}H^{8}$:

$$C^{4}H^{4} + C^{12}H^{6} = C^{16}H^{8} + H^{2},$$

puis l'anthracène, $C^{28}H^{10}$:

$$C^{4}H^{4} + 2C^{12}H^{6} = C^{28}H^{10} + 3H^{2}.$$

L'éthylène et le styrolène engendrent par réaction directe la naphtaline, $C^{20}H^{8}$:

$$C^{4}H^{4} + C^{16}H^{8} = C^{20}H^{8} + 2H^{2}.$$

L'éthylène et la naphtaline engendrent, par réaction directe, l'acénaphtène, $C^{24}H^{10}$:

$$C^{4}H^{4} + C^{20}H^{8} = C^{24}H^{10} + H^{2},$$

etc., etc.

§ 5. — Action des corps simples sur l'éthylène. — Hydrogène.

1. L'hydrogène et l'éthylène libre, chauffés ensemble au rouge sombre, dans une cloche courbe, se combinent lentement. La combinaison a lieu à volumes gazeux égaux; elle donne naissance à l'hydrure d'éthylène $C^{4}H^{6}$:

$$C^{4}H^{4} + H^{2} = C^{4}H^{6}.$$

Cependant, quelle que soit la durée de la réaction, elle ne devient jamais complète; mais elle s'arrête à un terme qu'elle ne peut dépasser. Ce fait s'explique si l'on remarque que l'hydrure d'éthylène pur, dans les mêmes circonstances, éprouve un commencement de décomposition en hydrogène et éthylène libre. Il y a donc là deux actions qui tendent à s'exercer en sens inverse, savoir l'union de l'hydrogène avec l'éthylène pour former l'hydrure d'éthylène et la décomposition réciproque de l'hydrure d'éthylène. Entre les deux actions inverses il s'établit un certain équilibre, comparable à celui qui préside à la dissociation des composés binaires, à celle de l'acide chlorhydrique, par exemple.

2. On peut aussi changer l'éthylène en hydrure par l'action de l'hydrogène naissant. C'est l'acide iodhydrique qui produit les résultats

les plus nets à cet égard, en cédant son hydrogène. En effet, cet hydracide, mis en présence de l'éthylène, le change bientôt en iodhydrate, $C^4H^4(HI)$; puis à une température plus haute, c'est-à-dire vers 280°, l'hydracide libre décompose l'iodhydrate d'éthylène et produit de l'hydrure d'éthylène :

$$C^4H^4(HI) + HI = C^4H^6 + I^2.$$

3. Les chlorure, bromure, iodure d'éthylène sont aussi changés par le même réactif et dans les mêmes conditions en hydrure d'éthylène.

4. En parlant de l'acétylène, nous avons fait observer que les rapports de volumes gazeux qui président à sa combinaison avec l'hydrogène se retrouvent dans les combinaisons du même gaz avec le chlore, le brome, l'iode, l'oxygène, les hydracides, etc., c'est-à-dire avec les divers corps simples ou composés. La même remarque s'applique à l'éthylène : ce carbure s'unit au même titre et à volumes gazeux égaux, soit par voie directe, soit par voie indirecte, avec les corps suivants :

l'hydrogène.	$C^4H^4(H^2)$;
le chlore.	$C^4H^4(Cl^2)$;
le brome.	$C^4H^4(Br^2)$;
l'iode.	$C^4H^4(I^2)$;
l'oxygène.	$C^4H^4(O^2)$ et $C^4H^4(O^4)$;
les hydracides.	$C^4H^4(HCl)$; $C^4H^4(HBr)$; $C^4H^4(HI)$;
les éléments de l'eau.	$C^4H^4(H^2O^2)$;
les divers oxacides.	$C^4H^4(C^4H^4O^4)$; $C^4H^4(C^8H^8O^4)$;
l'ammoniaque.	$C^4H^4(AzH^3)$; etc.

Ces rapports représentent, dans la plupart des cas, la limite de saturation de l'éthylène.

§ 6. — **Action de l'oxygène.**

1. L'oxygène libre n'agit sur l'éthylène que vers le rouge; il se produit alors, en présence d'un excès d'oxygène, de l'eau et de l'acide carbonique :

$$C^4H^4 + O^{12} = 2C^2O^4 + 2H^2O^2.$$

Si l'oxygène fait défaut, on peut obtenir, soit de l'oxyde de carbone, soit du charbon et de l'acétylène, etc., suivant les proportions relatives des corps réagissants.

2. On obtient des composés plus voisins de l'éthylène, en faisant réagir sur l'éthylène libre certains corps capables de lui céder de l'oxygène naissant. Tels sont spécialement l'aci de chromique pur et le permanganate de potasse.

L'acide chromique pur, dissous dans une petite quantité d'eau, n'attaque pas sensiblement l'éthylène pur, soit à froid, soit à 100°; mais à 120° la réaction a lieu, avec formation d'aldéhyde :

$$C^4H^4 + O^2 = C^4H^4O^2.$$

Sous l'influence d'un excès de réactif, l'aldéhyde se change à son tour en acide acétique :

$$C^4H^4O^2 + O^2 = C^4H^4O^4.$$

3. Le permanganate de potasse produit des réactions plus profondes. Ce réactif, dissous dans l'eau et mis en contact avec l'éthylène, se décolore rapidement, avec production d'oxalate de potasse et de peroxyde de manganèse.

La formation de l'acide oxalique, $C^4H^2O^8$, a donc lieu avec l'éthylène comme avec l'acétylène; avec l'éthylène, elle résulte d'une perte d'hydrogène et d'un gain d'oxygène simultanés :

$$C^4H^4 + 5O^2 = C^4H^2O^8 + H^2O^2.$$

Une portion de l'acide oxalique se dédouble à l'état naissant, dans cette réaction, pour engendrer de l'acide carbonique et de l'acide formique, $C^2H^2O^4$:

$$C^4H^2O^8 = C^2O^4 + C^2H^2O^4.$$

4. On peut aussi oxyder l'éthylène par voie indirecte, en formant d'abord l'hydrate d'éthylène, $C^4H^4(H^2O^2)$, c'est-à-dire l'alcool, puis en exerçant l'oxydation sur ce dernier composé. On obtient par cette voie les composés que voici :

Éthylène.	C^4H^4,
Aldéhyde.	$C^4H^4O^2$,
Acide acétique.	$C^4H^4O^4$,
Acide glycolique.	$C^4H^4O^6$, etc.

On exposera ces faits en parlant de l'alcool.

§ 7. — Action des corps halogènes.

1. *Chlore.* — Le chlore et l'éthylène mélangés, puis enflammés, brûlent avec une flamme fuligineuse et un abondant dépôt de charbon :

$$C^4H^4 + 2Cl^2 = 4HCl + 2C^2.$$

L'action est plus régulière à la température ordinaire. En effet, les deux gaz mélangés sur l'eau à volumes égaux et placés dans une éprouvette se combinent peu à peu, en formant un composé liquide, oléagineux, insoluble dans l'eau, qui ruisselle sur les parois de l'éprouvette et tombe au fond de l'eau, après avoir quelque temps surnagé ; c'est le *chlorure d'éthylène*, $C^4H^4Cl^2$:

$$C^4H^4 + Cl^2 = C^4H^4Cl^2,$$

autrement dit liqueur des Hollandais. Ce composé a été découvert vers la fin du siècle dernier, en même temps que l'éthylène lui-même, par quatre chimistes hollandais, associés pour des études de chimie organique. C'est en raison de sa formation que l'éthylène avait d'abord reçu le nom de *gaz oléfiant* (*oleum fit*).

Le chlorure d'éthylène se prépare plus commodément, en dirigeant le chlore mêlé avec un léger excès d'éthylène à travers un ballon bitubulé, exposé au soleil. On agite le produit avec une dissolution de carbonate de soude, on le sèche sur du chlorure de calcium et on le rectifie à deux reprises.

C'est un liquide pesant, doué d'une odeur éthérée et assez agréable, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il bout à 85°. L'acide sulfurique concentré et la potasse aqueuse ne l'attaquent pas à la température ordinaire. Il ne précipite pas immédiatement le nitrate d'argent, même lorsque les deux corps sont dissous dans l'alcool. Au contraire, si l'on enflamme le chlorure d'éthylène, le chlore reparaît aussitôt sous forme d'acide chlorhydrique.

2. Le chlorure d'éthylène traité par le chlore, sous l'influence de la lumière solaire, perd son hydrogène par équivalents successifs, lesquels se trouvent remplacés par un même nombre d'équivalents de chlore. Ainsi se forment les composés suivants :

		Point d'ébullition.	Densité à 0°.
Chlorure d'éthylène.	$C^4H^4Cl^2$	85°	1,280
— chloré..	$C^4H^3Cl(Cl^2)$	114°	1,422
— bichloré.. . . .	$C^4H^2Cl^2(Cl^2)$	139°	1,612
— trichloré. . . .	$C^4HCl^3(Cl^2)$	154°	1,663
— quadrichloré. .	$C^4Cl^4(Cl^2)$	182°	(cristallisé) 2,0.

Tous ces corps réduits en vapeur occupent le même volume gazeux. Mais leur densité et leurs points d'ébullition s'élèvent avec la proportion de chlore.

Le chlorure d'éthylène et ses dérivés chlorés peuvent être changés par substitution inverse en hydrure d'éthylène, C^4H^6. Il suffit de les chauffer à 280° dans des tubes scellés, avec une solution aqueuse d'acide iodhydrique saturée à froid.

On peut aussi éliminer le chlore du chlorure d'éthylène sous forme d'acide chlorhydrique,

1° Soit par degrés successifs et sans substitution, ce qui fournit d'abord l'éthylène chloré, C^4H^3Cl :

$$C^4H^4Cl^2 - HCl = C^4H^3Cl,$$

puis l'acétylène, C^4H^2 :

$$C^4H^4Cl^2 - 2HCl = C^4H^2;$$

2° Soit avec substitution des éléments de l'eau, ce qui fournit le glycol, $C^4H^6O^4$:

$$C^4H^4Cl^2 - 2HCl + 2H^2O^2 = C^4H^6O^4.$$

3. Décrivons seulement la première réaction. Elle s'effectue sous l'influence d'une solution alcoolique de potasse. En distillant simplement cette solution avec le chlorure d'éthylène, l'*éthylène chloré* prend naissance :

$$C^4H^4Cl^2 + KO, HO = C^4H^3Cl + KCl + H^2O^2.$$

C'est un gaz facilement liquéfiable et qui brûle avec une flamme verte. Il s'unit au chlore comme l'éthylène, c'est-à-dire à volumes gazeux égaux, en formant du chlorure d'éthylène chloré, $C^4H^3Cl(Cl^2)$. En traitant les dérivés chlorés du chlorure d'éthylène comme le chlorure d'éthylène lui-même, on peut former la série suivante :

		Point d'ébullition.	Densité à 0°.
Éthylène	C^4H^4	Gazeux	»
— chloré	C^4H^3Cl	vers — 15°	»
— bichloré	$C^4H^2Cl^2$	vers + 40°	1,25
— trichloré	C^4HCl^3	vers + 90°	»
— quadrichloré	C^4Cl^4	+ 124°	1,649

Ces faits peuvent être regardés comme les types de la réaction du chlore sur les carbures d'hydrogène.

4. *Brome.* — Le brome agit sur l'éthylène à la façon du chlore et donne naissance à des composés analogues, lesquels répondent aux précédents terme pour terme. On décrira seulement le *bromure d'éthylène*, $C^4H^4Br^2$.

Dans un flacon d'éthylène gazeux, on introduit un petit tube renfermant du brome liquide et l'on agite; l'éthylène est aussitôt absorbé avec formation de bromure d'éthylène :

$$C^4H^4 + Br^2 = C^4H^4Br^2.$$

En ouvrant le flacon sur l'eau, il se remplit aussitôt. On peut tirer parti de cette propriété dans l'analyse des mélanges gazeux qui renferment de l'éthylène.

Pour préparer le bromure d'éthylène, on fait passer un courant d'éthylène dans du brome convenablement refroidi, jusqu'à décoloration du liquide. On lave le produit avec une solution alcaline étendue; on le sèche sur du chlorure de calcium et on le rectifie.

Le bromure d'éthylène se présente sous la forme d'un solide cristallin, jusqu'à 13°; au-dessus de cette température il est liquide, état qu'il peut conserver au-dessous de 13°, soit par surfusion, soit sous l'influence d'une trace d'impureté. Sa densité à 21° est 2,163. Il bout à 132°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, etc.

Le bromure d'éthylène joue un rôle important dans un grand nombre de transformations; il se prête mieux aux réactions que le chlorure d'éthylène.

L'acide iodhydrique, c'est-à-dire l'hydrogène naissant, le change à 275° en hydrure d'éthylène, C^4H^6.

Le cuivre, en présence de l'eau et de l'iodure de potassium à 275°, en sépare le brome, avec reproduction d'éthylène, C^4H^4.

La potasse alcoolique élimine le brome du bromure d'éthylène, sous forme d'acide bromhydrique et par équivalents successifs, en formant d'abord de l'éthylène bromé, C^4H^3Br, liquide pesant qui bout à 40°, puis de l'acétylène, C^4H^2.

Enfin le bromure d'éthylène chauffé avec une solution alcoolique d'acétate de potasse échange les éléments de l'acide bromhydrique contre ceux de l'acide acétique, en formant du glycol diacétique, transformable par la potasse en glycol :

Bromure d'éthylène $C^4H^4Br^2$ ou. . . .	$C^4H^2(HBr)(HBr)$,
Glycol diacétique.	$C^4H^2(C^4H^4O^4)(C^4H^4O^4)$,
Glycol.	$C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2)$.

Telles sont les principales réactions du bromure d'éthylène.

5. *Iode.* — L'iode se combine avec l'éthylène, au même titre que le chlore et le brome, quoique l'union soit plus difficile à réaliser. Elle a lieu par l'influence du soleil ou d'une douce chaleur, et elle donne lieu à un beau corps, cristallisé en longues aiguilles blanches, que la lumière altère aussitôt; c'est l'*iodure d'éthylène*, $C^4H^4I^2$.

6. *Acide hypochloreux.* — Signalons encore la réaction de l'acide hypochloreux sur l'éthylène, comme analogue à la réaction des corps halogènes. L'éthylène, en effet, mis en présence d'une solution étendue d'acide hypochloreux, est absorbé rapidement, avec formation d'un composé liquide, représenté par l'addition des éléments de l'acide hypochloreux hydraté ClO,HO ou $HClO^2$ et de l'éthylène, C^4H^4 :

$$C^4H^4 + HClO^2 = C^4H^5ClO^2.$$

Ce composé n'est autre qu'un éther chlorhydrique du glycol :

$$C^4H^2(HCl)(H^2O^2).$$

L'éthylène est également absorbé par la plupart des perchlorures de métaux ou de métalloïdes.

§ 8. — Action des acides sur l'éthylène. — Éthers.

1. L'éthylène a la propriété de se combiner avec les acides, pour former des composés particuliers, désignés sous le nom d'*éthers*. Indiquons d'abord quelles relations existent entre la formule de l'éthylène et celles des éthers.

L'éthylène pur s'unit directement avec les hydracides, à équivalents égaux, c'est-à-dire à volumes gazeux égaux ; avec l'acide chlorhydrique, par exemple, il forme l'*éther chlorhydrique :*

$$C^4H^4 + HCl = C^4H^4(HCl).$$

L'éthylène forme de même directement l'*éther bromhydrique* ou bromhydrate d'éthylène, $C^4H^4(HBr)$.

La synthèse directe de l'*éther iodhydrique* ou iodhydrate d'éthylène,

$$C^4H^4 + HI = C^4H^4(HI)$$

est surtout facile à réaliser. Il suffit de mettre en contact l'éthylène avec une solution aqueuse d'acide iodhydrique saturée à froid. Dès

la température ordinaire, la combinaison s'effectue, mais avec une extrême lenteur. Elle est un peu rapide à 100°, en opérant dans un ballon scellé à la lampe.

L'éther iodhydrique ainsi formé est un liquide pesant, volatil à 72°, insoluble dans l'eau. Cet éther sera décrit plus complétement, ainsi que les éthers chlorhydrique et bromhydrique, lorsque nous parlerons de l'alcool ou hydrate d'éthylène. Mais il convient de dire ici comment les éthers des hydracides, directement obtenus, permettent de préparer d'abord les éthers des oxacides, c'est-à-dire les combinaisons des oxacides avec l'éthylène; puis la combinaison de ce même éthylène avec les éléments de l'eau, c'est-à-dire l'alcool ordinaire.

2. A ces fins, on prend l'éther iodhydrique, et on le fait réagir sur un sel de l'acide que l'on veut combiner à l'alcool. Les sels d'argent sont les plus convenables pour de telles réactions; bien qu'elles puissent s'effectuer aussi avec les sels alcalins, mais à une température plus élevée. Par exemple, on mettra l'éther iodhydrique en contact avec l'acétate d'argent sec, dans un petit ballon : la réaction commence d'elle-même et s'achève au bain-marie. Elle donne naissance à de l'iodure d'argent et à de l'acétate d'éthylène, ou *éther acétique :*

$$C^4H^4(HI) + C^4H^3AgO^4 = C^4H^4(C^4H^4O^4) + AgI.$$

3. On peut ainsi obtenir d'une manière générale les combinaisons de l'éthylène avec les oxacides. Ces composés étant préparés, il suffit de les faire bouillir pendant quelques heures avec la potasse aqueuse, pour régénérer un sel et de l'*alcool* ou *hydrate d'éthylène.* Soit l'éther acétique :

$$C^4H^4(C^4H^4O^4) + KO,\ HO = C^4H^4(H^2O^2) + C^4H^3KO^4.$$

Une telle formation d'alcool ne pourrait guère être réalisée d'une manière immédiate avec la potasse et l'iodhydrate d'éthylène; mais elle est très-facile, en prenant comme intermédiaire l'acétate d'éthylène ou tout autre composé analogue.

4. Entre les formules des combinaisons que l'éthylène forme avec les acides et celles des combinaisons ammoniacales, il existe un certain parallélisme utile à signaler. Ainsi le chlorhydrate d'éthylène est formé, comme le chlorhydrate d'ammoniaque, par deux gaz unis à volumes égaux, sans séparation d'aucun élément :

$$C^4H^4 + HCl = C^4H^4(HCl),$$
$$AzH^3 + HCl = AzH^3,\ HCl.$$

De même l'acétate d'éthylène et l'acétate d'ammoniaque :

$$C^4H^4 + C^4H^4O^4 = C^4H^4O^4(C^4H^4),$$
$$AzH^3 + C^4H^4O^4 = C^4H^4O^4, AzH^3.$$

5. Mais les propriétés des éthers ne sont pas exactement comparables à celles des sels ammoniacaux. Tandis que ces derniers reproduisent l'ammoniaque sous l'influence des alcalis, les éthers reproduisent l'hydrate d'éthylène ou alcool, au lieu de l'éthylène lui-même. En outre, les réactions que les éthers éprouvent de la part des alcalis, des acides et des sels, quoique analogues aux réactions salines, s'en distinguent parce qu'elles exigent d'ordinaire, pour se développer, le concours du temps ; tandis que le temps, au contraire, ne joue aucun rôle sensible dans les réactions des sels proprement dits. En outre, les éthers ne sont susceptibles ni d'échange métallique immédiat, ni d'électrolyse. Nous reviendrons sur les caractères des éthers dans un chapitre spécial ; mais il a paru utile de les signaler ici brièvement, parce que les propriétés des composés que l'éthylène forme avec les acides se retrouvent dans l'étude des composés analogues que forment les autres carbures d'hydrogène.

§ 9. — **Hydratation de l'éthylène. — Synthèse de l'alcool.**

1. Nous venons de montrer comment la synthèse de l'éther iodhydrique conduit à la synthèse de l'éther acétique et par suite à la synthèse de l'alcool ; c'est là une méthode générale pour fixer les éléments de l'eau sur les carbures qui s'unissent aux hydracides. Mais elle est longue et pénible. On peut la simplifier et opérer en deux temps la synthèse de l'alcool, en combinant d'abord l'éthylène avec l'acide sulfurique, puis en décomposant par l'eau le sulfate acide d'éthylène. Entrons dans quelques détails, à cause de l'importance de cette expérience.

2. La combinaison de l'éthylène avec l'acide sulfurique s'opère dans des conditions spéciales et sur lesquelles il a régné pendant longtemps beaucoup d'obscurité. L'éthylène pur, traité par l'acide sulfurique, agit différemment et donne lieu à divers composés, suivant que l'acide est anhydre ou monohydraté, ou étendu d'eau. C'est l'acide monohydraté qu'il convient d'employer. Ce corps, mis simplement en contact à froid avec l'éthylène, n'éprouve d'abord aucune réaction : le gaz pur n'éprouve aucune diminution sensible de volume. S'il en était autrement, c'est que l'éthylène renfermerait de la vapeur d'éther, substance que l'on ne savait pas autrefois séparer exactement. Cepen-

dant, en prolongeant le contact de l'éthylène avec l'acide et en faisant intervenir le concours d'une agitation extrêmement violente et prolongée, l'éthylène s'absorbe peu à peu. On doit opérer sur le mercure, dont la présence paraît exercer une certaine action mécanique, favorable à cette absorption : on peut ainsi faire absorber un litre de gaz oléfiant par 40 grammes d'acide sulfurique, au moyen de 3,000 secousses. L'expérience dure trois quarts d'heure. Ce sont là des conditions très-curieuses, parce qu'elles manifestent une fois de plus la lenteur avec laquelle entrent en jeu les affinités des corps organiques.

On obtient, en définitive, l'*acide éthylsulfurique* ou *sulfate acide d'éthylène :*

$$C^4H^4 + S^2O^6, H^2O^2 = C^4H^4(S^2O^6, H^2O^2).$$

3. C'est un acide monobasique, dont il est facile d'obtenir les sels et spécialement le sel de baryte :

$$C^4H^4(S^2O^6, BaO, HO),$$

beau corps cristallisé, fort soluble dans l'eau. La solubilité de ce sel atteste que les propriétés de l'acide sulfurique sont devenues latentes par le fait de sa combinaison avec l'éthylène, précisément comme celles de l'acide chlorhydrique dans la formation de l'éther chlorhydrique.

4. C'est avec l'acide éthylsulfurique que l'on prépare le plus aisément l'alcool ou hydrate d'éthylène. Il suffit d'étendre de 8 à 10 volumes d'eau la solution d'éthylène dans l'acide sulfurique et de distiller lentement. L'acide sulfurique se régénère peu à peu et l'alcool passe dans le récipient :

$$C^4H^4(S^2O^6, H^2O^2) + H^2O^2 = C^4H^4(H^2O^2) + S^2O^6, H^2O^2.$$

Pour l'isoler, on rectifie de nouveau le liquide distillé, lequel est un mélange d'alcool et d'eau. L'alcool, plus volatil, passe d'abord ; on sépare les dernières portions d'eau en ajoutant à la liqueur distillée du c rbonate de potasse pur et cristallisé : ce sel s'empare de l'eau et forme une liqueur sirupeuse, surnagée par une couche d'alcool.

5. La synthèse de l'alcool est ainsi démontrée : il est formé ici au moyen de l'éthylène et l'éthylène lui-même peut être obtenu, comme on l'a vu, par l'union du carbone et de l'hydrogène, soit libres, soit extraits de l'eau et de l'acide carbonique. On a vérifié expérimentalement que l'éthylène formé par synthèse totale se change en alcool, dans les conditions qui viennent d'être décrites.

CHAPITRE QUATRIÈME

FORMÈNE OU GAZ DES MARAIS : C^2H^4.

§ 1. — Synthèse du formène.

Le formène peut être obtenu par réduction, soit au moyen de l'eau et de l'acide carbonique, soit au moyen de l'hydrogène sulfuré et du sulfure de carbone. Il prend également naissance dans les transformations pyrogénées d'un mélange d'acétylène et d'hydrogène.

1° Signalons d'abord la préparation *au moyen du sulfure de carbone*, plus simple que les autres. Elle consiste à enlever à l'hydrogène sulfuré et au sulfure de carbone, simultanément, le soufre qu'ils renferment : le carbone et l'hydrogène naissants ainsi mis en présence se combinent. On y parvient en faisant agir les deux composés sur le cuivre, à la température du rouge sombre :

$$C^2S^4 + 2H^2S^2 + 8Cu^2 = C^2H^4 + 8Cu^2S.$$

A cette fin, on dirige lentement l'hydrogène sulfuré sec à travers un ballon contenant du sulfure de carbone légèrement chauffé et l'on fait passer ensuite les gaz sur une longue colonne de cuivre, contenu dans un tube de verre vert, légèrement chauffé. On lave les gaz qui se dégagent dans une solution aqueuse d'acétate de plomb, pour enlever l'excès d'hydrogène sulfuré, puis dans une solution alcoolique de potasse pour enlever la vapeur de sulfure de carbone, et l'on recueille les gaz sur l'eau ou sur le mercure : ils sont formés par un mélange en proportions diverses de formène et d'hydrogène libre.

2° Pour préparer le formène *au moyen de l'eau et de l'acide carbonique:*

$$C^2O^4 + 2H^2O^2 - 4O^2 = C^2H^4;$$

On enlève d'abord la moitié de l'oxygène à l'acide carbonique, à l'aide du fer agissant au rouge, par exemple; on le change ainsi en oxyde de carbone, C^2O^2; puis on combine ce gaz avec les éléments de l'eau, ou plus exactement avec ceux de l'hydrate de baryte, en

chauffant les deux corps ensemble à 100°, durant une centaine d'heures, dans un ballon scellé; ce qui produit du formiate de baryte :

$$C^2O^2 + BaO,\ HO = C^2HBaO^4.$$

Enfin on soumet le formiate de baryte à l'action de la chaleur : l'oxygène passe à l'état d'acide carbonique et de carbonate de baryte, tandis que l'hydrogène s'unit au reste du carbone pour engendrer le formène :

$$4C^2HBaO^4 = C^2H^4 + C^2O^4 + 2(C^2O^4,\ 2BaO).$$

3° L'acétylène mêlé d'hydrogène forme une certaine proportion d'hydrure d'éthylène, C^4H^6. Or l'hydrure d'éthylène, chauffé au rouge, se décompose partiellement avec production de formène, d'acétylène et d'hydrogène :

$$2C^4H^6 = 2C^2H^4 + C^4H^2 + H^2.$$

L'hydrure d'éthylène engendre ainsi son homologue inférieur, le formène, avec production simultanée d'acétylène. Cette réaction est extrêmement importante; car elle est le type de la métamorphose des carbures pyrogénés dans leurs homologues inférieurs, métamorphose qui se produit sans cesse sous l'influence de la chaleur rouge.

L'éthylène se comporte comme l'acétylène, et engendre le formène, au rouge, par une réaction pareille :

$$2C^4H^4 + H^2 = 2C^2H^4 + C^4H^2.$$

En résumé, les trois carbures, acétylène, éthylène, hydrure d'éthylène, en présence de l'hydrogène, engendrent le formène. Réciproquement, le formène reproduit ces trois carbures, comme nous l'avons dit précédemment, pages 31 et 48. Les réactions inverses sont donc également possibles : suivant les proportions relatives des corps mis en présence, il s'établit entre ces réactions contraires un certain équilibre, en vertu duquel l'acétylène, le formène, l'hydrure d'éthylène, l'éthylène et l'hydrogène coexistent dans tous les gaz formés à la température rouge.

§ 2. — **Production du formène aux dépens des composés organiques.**

Le formène se produit par des réactions régulières, aux dépens des composés organiques, dans les conditions suivantes que nous

allons énumérer, parce qu'elles s'appliquent en général à la formation de tous les carbures homologues du formène.

1° L'*alcool méthylique*, $C^2H^4O^2$, traité par l'acide iodhydrique, se change, à froid, en éther méthyliodhydrique, C^2H^3I, et cet éther, chauffé ensuite à 280° avec une solution aqueuse d'acide iodhydrique, échange son iode contre de l'hydrogène et devient du formène :

$$C^2H^4O^2 + HI = C^2H^3I + H^2O^2,$$
$$C^2H^3I + HI = C^2H^4 + I^2.$$

La même réaction se produit avec tous les composés méthyliques.

2° La *méthylammine*, spécialement, est séparée par l'acide iodhydrique en formène et ammoniaque :

$$C^2H^5Az + 2HI = C^2H^4 + AzH^3 + I^2.$$

3° Indiquons encore comme réaction générale, applicable aux carbures analogues au formène, la métamorphose du *nitrile formique* (acide cyanhydrique), C^2HAz, en formène par l'acide iodhydrique, c'est-à-dire par l'hydrogène naissant :

$$C^2HAz + 3H^2 = C^2H^4 + AzH^3.$$

4° L'eau suffit pour transformer le *zincméthyle* en formène :

$$C^2H^3Zn + H^2O^2 = C^2H^4 + ZnO, HO.$$

5° L'*acide acétique*, $C^4H^4O^4$, sous l'influence de la chaleur rouge, donne naissance à du formène et à de l'acide carbonique :

$$C^4H^4O^4 = C^2H^4 + C^2O^4,$$

réaction qui se produit d'une manière plus nette avec le concours d'un alcali.

6° L'*hydrure d'éthylène*, C^4H^6, est changé partiellement par la chaleur en formène et en acétylène :

$$2C^4H^6 = 2C^2H^4 + C^4H^2 + H^2,$$

réaction qui s'applique à la métamorphose pyrogénée de la plupart des carbures dans leurs homologues inférieurs.

7° Enfin, le formène prend naissance, par une suite de réactions plus ou moins compliquées, dans l'action de la chaleur rouge sur toutes les matières organiques riches en hydrogène ; il se forme spé-

cialement lorsqu'on les distille en présence d'un hydrate alcalin. C'est au même titre que le formène constitue près de la moitié du gaz de l'éclairage, produit par la distillation de la houille.

§ 3. — États naturels.

Le formène se rencontre au sein de la nature, dans des conditions fort diverses et qu'il est essentiel de connaître.

1° Il se dégage en abondance du sein de la terre, pendant les éruptions volcaniques et surtout à leur suite.

2° Il accompagne souvent les sources de pétrole et constitue les gaz inflammables qui se rencontrent en Dauphiné (fontaine ardente), en Chine, à Bakou sur les bords de la mer Caspienne, en Pennsylvanie, etc.

3° Le formène se développe dès la température ordinaire, par la décomposition spontanée des matières végétales enfouies sous l'eau ; de là le nom de *gaz des marais* donné autrefois au formène.

4° Il se développe aussi spontanément et à froid aux dépens de certaines espèces de houille, comme on peut le vérifier en les plaçant sous une cloche renversée et pleine d'eau. La production spontanée du formène au fond des mines de houille donne lieu au gaz connu sous le nom de *grisou*, dont le mélange avec l'air fait explosion lorsqu'on l'enflamme et cause les plus formidables accidents.

5° Enfin, le formène prend naissance dans le corps des animaux vivants ; car il fait partie, avec l'hydrogène et l'azote, des gaz intestinaux.

§ 4. — Préparation et propriétés.

1. On prépare le formène, en mélangeant l'acétate de soude anhydre avec deux fois son poids de chaux sodée, et en chauffant le tout dans une cornue de verre vert. On recueille le gaz sur l'eau ou sur le mercure, en rejetant les dernières portions. Pour le purifier complétement il est utile de le laver dans l'eau, puis dans l'acide sulfurique concentré.

2. Le formène est un gaz incolore, faiblement odorant ; il n'a pas été liquéfié. Sa densité : 0,56 est égale à huit fois celle de l'hydrogène, comme l'indique la formule C^2H^4. L'eau en dissout un vingt-cinquième de son volume ; l'alcool absolu, la moitié de son volume.

3. Le formène brûle avec une flamme jaunâtre et peu éclairante : 16 grammes, c'est-à-dire un équivalent, dégagent en brûlant 210,000

calories : quantité inférieure de 22,000 calories à la chaleur dégagée par la combustion des éléments du formène. Cette différence, 22,000 calories, représente la chaleur dégagée dans la combinaison du carbure avec l'hydrogène lors de la production du formène.

4. Le formène n'est absorbé ni par le brome, ni par l'acide sulfurique fumant ou ordinaire, ni par les hydracides, ni par le permanganate de potasse, ni par les métaux alcalins ou les solutions métalliques, etc., caractères qui le distinguent de l'éthylène, de l'acétylène et des carbures analogues.

5. 1 volume de formène, mêlé avec 2 volumes d'oxygène et enflammé, brûle complétement en formant 1 volume d'acide carbonique et 2 volumes de vapeur d'eau :

$$\underset{4\text{ v.}}{C^2H^4} + \underset{8\text{ v.}}{O^8} = \underset{4\text{ v.}}{C^2O^4} + \underset{8\text{ v.}}{2H^2O^2}.$$

Ces nombres établissent la formule du formène.

§ 5. — Action de la chaleur sur le formène.

1. Le formène, dirigé à travers un tube rouge, résiste beaucoup plus que l'éthylène pur; cependant il donne naissance à de l'acétylène par condensation :

$$2C^2H^4 = C^4H^2 + 3H^2;$$

par suite, il se forme de l'éthylène, et de l'hydrure d'éthylène, en quantités appréciables. (V. p. 48 et 63.)

En même temps que l'acétylène, et comme conséquences de sa formation, on voit apparaître la benzine, $C^{12}H^6$, la naphtaline, $C^{20}H^8$, etc., et finalement le carbone et l'hydrogène.

2. Le formène n'exerce pas d'action sensible au rouge sur les autres carbures d'hydrogène.

3. La combustion incomplète du formène donne aussi naissance à l'acétylène. Mais ce carbure se produit surtout et en abondance sous l'influence de l'étincelle électrique, comme il a été dit précédemment (p. 31).

§ 6. — Action des corps simples sur le formène.

1. L'*hydrogène* ne forme aucun composé avec le formène : ce carbure est donc *saturé* d'hydrogène.

2. L'*oxygène* libre n'agit pas non plus directement sur le formène, si ce n'est au rouge et avec destruction totale.

Par voie indirecte, spécialement par l'intermédiaire des composés chlorés qui vont être décrits, on peut oxyder le formène et obtenir successivement les composés suivants :

Formène	C^2H^4,
Alcool méthylique	$C^2H^4O^2$,
Acide formique	$C^2H^2O^4$,
Acide carbonique	C^2O^4.

3. L'action des *corps halogènes* et surtout celle du chlore sur le formène vont être exposées avec développement.

En faisant agir le chlore sur le formène au rouge, il y a inflammation et formation de carbone et d'acide chlorhydrique ; mais en modérant la réaction, on peut obtenir la série des composés que voici :

		Point d'ébullition.	Densités liquides.
Formène	C^2H^4	Gazeux	
Formène monochloré	C^2H^3Cl	— 24°	
Formène bichloré	$C^2H^2Cl^2$	+ 30°	1,54
Formène trichloré	C^2HCl^3	+ 60°	1,49
Formène quadrichloré	C^2Cl^4	+ 77°	1,60

Ces composés occupent tous le même volume gazeux ; ils sont formés par la substitution successive du chlore à l'hydrogène, à volumes gazeux égaux. La densité et le point d'ébullition s'élèvent avec la proportion du chlore.

On va décrire les plus importants de ces corps.

§ 7. — **Formène monochloré ou éther méthylchlorhydrique.**

1. *Synthèse.* — Ce composé est fort intéressant, parce qu'il sert à préparer l'alcool méthylique. Pour le produire au moyen du formène, on mélange ledit gaz avec le chlore à volumes égaux : les deux gaz ne réagissent ni dans l'obscurité ni à la lumière diffuse, tandis que sous l'influence directe de la lumière solaire le mélange détonne avec dépôt de charbon.

Mais si on l'expose à la lumière solaire, atténuée par une réflexion irrégulière, telle que celle qui se produit à la surface d'un mur blanc, les deux gaz se combinent rapidement, en donnant naissance à de l'acide chlorhydrique et à de l'éther méthylchlorhydrique :

$$C^2H^4 + Cl^2 = C^2H^3Cl + HCl.$$

On ouvre alors les flacons sur le mercure; on absorbe l'acide chlorhydrique, à l'aide d'un fragment de potasse humide, et l'on agite le gaz qui reste avec l'acide acétique cristallisable, lequel dissout l'éther méthylchlorhydrique. En faisant bouillir ensuite cette dissolution, on régénère l'éther méthylchlorhydrique sous forme gazeuse et à l'état de pureté. Ce mode de formation synthétique est très-important parce qu'il s'applique à tous les carbures homologues du formène.

2. *Préparation.* — On peut préparer le même composé avec plus de facilité, en mêlant 1 partie en poids d'alcool méthylique, et 3 parties d'acide sulfurique concentré; on verse ce mélange dans une fiole renfermant 2 parties de sel marin. On chauffe alors doucement, on lave le gaz qui se dégage dans une eau alcaline, et on le recueille sur le mercure.

3. *Propriétés.* — Le formène monochloré est gazeux à la température ordinaire. Dirigé dans un vase entouré d'un mélange intime de glace et de chlorure de calcium cristallisé, ce gaz se liquéfie. Il bout à — 24°. On congèle aisément le mercure à l'aide du froid produit par l'évaporation de ce liquide.

Sous forme gazeuze il est incolore, doué d'une odeur éthérée, assez soluble dans l'eau qui en dissout quatre fois son volume, très-soluble dans l'alcool, l'éther, etc. Il n'a pas d'action immédiate sur le tournesol ni sur le nitrate d'argent.

§ 8. — Synthèse de l'alcool méthylique.

1. La réaction la plus remarquable de l'éther méthylchlorhydrique est celle qui donne naissance à l'alcool méthylique, $C^2H^4O^2$, par suite de la substitution des éléments de l'eau à ceux de l'acide chlorhydrique :

$$C^2H^3Cl - HCl + H^2O^2 = C^2H^4O^2.$$

2. Pour opérer cette substitution, il suffit de chauffer à 100° la potasse aqueuse et l'éther méthylchlorhydrique contenus dans un ballon scellé :

$$C^2H^3Cl + KO, HO = C^2H^4O^2 + KCl.$$

L'expérience exige une dizaine d'heures. Au bout de ce temps, il s'est déposé des cristaux de chlorure de potassium, et la liqueur renferme l'alcool méthylique. On distille pour isoler celui-ci, et on le sépare complétement de l'eau au moyen du carbonate de potasse cristallisé. L'alcool méthylique surnage, sous la forme d'une couche

légère et mobile, qui brûle avec une flamme presque incolore.

3. On peut encore chauffer l'éther méthylchlorhydrique avec l'acétate de potasse sec à 200°, ce qui fournit un *éther méthylacétique* :

$$C^2H^2(HCl) + C^4H^3KO^4 = C^2H^2(C^4H^4O^4) + KCl ;$$

puis on décompose cet éther par la potasse aqueuse à 100°, ce qui fournit l'alcool méthylique :

$$C^2H^2(C^4H^4O^4) + KO, HO = C^2H^2(H^2O^2) + C^4H^3KO^4.$$

Ce procédé, quoique moins direct, est d'une application plus générale que le premier.

4. Ainsi l'alcool méthylique peut être préparé synthétiquement au moyen du formène, obtenu lui-même avec les éléments. Cette expérience représente une oxydation indirecte du formène :

$$C^2H^4 + O^2 = C^2H^4O^2,$$

ou plutôt une substitution de l'hydrogène par un volume égal de vapeur d'eau dans la molécule de ce carbure :

Carbure. . . . . $C^2H^2(H^2)$ Alcool. . . . . $C^2H^2(H^2O^2)$.

Cette substitution et l'emploi d'un composé chloré comme intermédiaire représentent une méthode générale applicable à tous les carbures forméniques.

§ 9. — Formène trichloré ou chloroforme.

1. *Synthèse.* — Le formène trichloré peut être produit par la réaction directe du chlore sur le formène : il suffit, en effet, de mêler 1 volume de formène avec 3 volumes de chlore, en ajoutant plusieurs volumes d'un gaz inerte, pour modérer l'action. Le mélange se décolore sous l'influence de la lumière solaire, en donnant naissance à du formène trichloré :

$$C^2H^4 + 3Cl^2 = C^2HCl^3 + 3HCl.$$

On peut encore traiter le formène monochloré par le chlore.

2. *Formation par analyse.* — 1° Le formène trichloré prend naissance dans la décomposition de l'*acide acétique trichloré* par la potasse :

$$C^4HCl^3O^4 = C^2HCl^3 + C^2O^4,$$

réaction semblable à la production du formène au moyen de l'acide acétique.

2° Il se produit au moyen du *chloral*, en même temps que le formiate de potasse :

$$C^4HCl^3O^2 + KHO^2 = C^2HCl^3 + C^2HKO^4.$$

3° Enfin le formène trichloré se produit lorsqu'on traite par le chlorure de chaux, c'est-à-dire par le chlore naissant et dans une liqueur alcaline, les divers corps capables de fournir de l'acide acétique sous une influence oxydante, tels que l'alcool, l'acétone et une multitude d'autres composés organiques.

3. *Préparation.* — C'est au moyen de l'alcool et du chlorure de chaux que l'on prépare le chloroforme. A cet effet, on prend 10 parties d'alcool ordinaire; 50 parties de chlorure de chaux; 15 parties de chaux éteinte et 300 parties d'eau. On délaye le chlorure de chaux, la chaux et l'eau, dans un alambic rempli au tiers seulement; on ajoute l'alcool, on chauffe vivement. Vers 80° la réaction se déclare, avec bouillonnement et boursouflement : on enlève le feu ; une partie du produit distille spontanément. Quand la réaction tend à s'apaiser, on ajoute de nouveau du feu, et l'on distille, tant que le produit précipite par l'eau. On obtient ainsi dans le récipient un mélange de chloroforme, d'alcool et d'eau, formant deux couches. On ajoute de l'eau, pour séparer complétement le chloroforme, qui se précipite. On le décante, on le lave avec une solution de carbonate de soude, on le fait digérer sur du chlorure de calcium pour le dessécher, enfin on le rectifie sur l'acide sulfurique concentré.

Dans cette réaction, il semble que l'alcool se change d'abord en chloral, produit par la réaction du chlore :

$$C^4H^6O^2 + 5Cl^2 = C^4HCl^3O^2 + 5HCl;$$

Puis le chloral se détruit à mesure sous l'influence de l'alcali, en engendrant le chloroforme.

4. *Propriétés.* — Le chloroforme est liquide, incolore, mobile, doué d'une odeur suave et pénétrante, d'une saveur piquante et sucrée. Il rubéfie la peau. Sa densité est égale à 1,491 à 17° ; il bout à 60°.

Un litre d'air saturé de vapeur de chloroforme à 20° contient un peu plus d'un gramme de cette substance ; à 30°, près de 2 grammes : chiffres utiles à connaître, car la vapeur du chloroforme possède au plus haut degré les propriétés anesthésiques.

Il est insoluble dans l'eau et ne doit pas louchir par l'affusion de

ce liquide. Il dissout le soufre, le phosphore, l'iode, les corps gras, les résines, beaucoup d'alcalis végétaux. Il est difficile à enflammer et sans action immédiate sur le nitrate d'argent.

5. Dirigé à travers un tube rouge, le chloroforme reproduit du chlore, de l'acide chlorhydrique et du charbon :

$$C^2HCl^3 = C^2 + HCl + Cl^2,$$

ainsi qu'un peu de benzine perchlorée.

Les premières réactions peuvent être utilisées pour reconnaître la présence du chloroforme dans le sang ou dans les tissus d'un être empoisonné. A cet effet, on délaye le sang ou les tissus dans l'eau, on fait tiédir et l'on dirige à travers la liqueur un courant d'air, qui se charge de vapeur et passe ensuite dans un tube rouge de feu : il y a régénération d'acide chlorhydrique, lequel précipite les sels d'argent en solution acide.

6. La vapeur du chloroforme, dirigée sur du cuivre chauffé au rouge, produit l'acétylène :

$$2C^2HCl^3 + 6Cu^2 = C^4H^2 + 6Cu^2Cl.$$

7. Le chlore gazeux le change en formène quadrichloré, C^2Cl^4.

8. Le chloroforme, mélangé avec une solution alcoolique de potasse, développe aussitôt une réaction violente; la liqueur se prend en masse, par suite de la production du chlorure de potassium et du formiate de potasse :

$$C^2HCl^3 + 4(KO, HO) = C^2HO^3, KO + 3KCl + 2H^2O^2.$$

Ainsi le formène, C^2H^4, peut être changé en *acide formique*, $C^2H^2O^4$.

§ 9. — Dérivés bromés et iodés.

1. Le formène donne naissance avec le brome, par voie indirecte, aux composés suivants :

		Point d'ébullition.	Densité.
Formène monobromé.	C^2H^3Br	13°	1,66
— bibromé.	$C^2H^2Br^2$	»	»
— tribromé.	C^2HBr^3	152°	2,90
— quadribromé.	C^2Br^4	»	»

2. Il produit avec l'iode des composés analogues, toujours par voie indirecte :

Formène monoiodé.	C^2H^3I	44°	2.20
— biiodé..	$C^2H^2I^2$	162°	3,34
— triiodé..	C^2HI^3	»	»

3. Bornons-nous à signaler le *formène triiodé* ou *iodoforme*. On l'obtient en faisant agir l'iode en présence d'un alcali ou d'un carbonate alcalin sur une foule de composés organiques, tels que l'alcool méthylique, l'alcool ordinaire et ses éthers, la gomme, l'albumine, etc.

C'est avec l'alcool qu'on le prépare. C'est un joli corps jaune, cristallisé en tables hexagonales, qui affectent l'apparence de paillettes. Il est doué d'une odeur safranée; fusible vers 120°; insoluble dans l'eau, soluble dans les liquides organiques. Il ne peut être distillé à feu nu, sans éprouver une décomposition partielle; mais il distille avec la vapeur d'eau. La potasse alcoolique le change en formiate, etc.

4. Tels sont les dérivés les plus immédiats obtenus par la réaction du formène sur les éléments : ces dérivés sont produits par un seul genre de réaction, la *substitution*. Ils contrastent par là avec les dérivés de l'*acétylène*, qui sont presque tous obtenus par *addition*, c'est-à-dire par combinaison pure et simple. Quant à l'éthylène, il produit à la fois des *dérivés par substitution*, tels que l'éthylène chloré, des *dérivés par addition*, tels que le chlorure d'éthylène et l'alcool; et aussi des *dérivés par élimination* d'éléments, tels que l'acétylène. Ce sont les trois grandes classes de réactions entre lesquelles se partagent les phénomènes chimiques.

§ 11. — Action des acides sur le formène.

1. Le formène n'est attaqué directement ni par l'acide sulfurique, ni par l'acide nitrique, ni par les acides en général. Cependant il peut être uni avec les acides, mais par voie indirecte et avec séparation des éléments de l'eau. Les plus importants de ces composés sont ceux qui résultent de l'union du formène avec l'acide carbonique; ils sont au nombre de trois, savoir :

1° L'*acide forménocarbonique* ou acide acétique, $C^4H^4O^4$, monobasique :

$$C^2H^4 + C^2O^4, H^2O^2 - H^2O^2 = C^4H^4O^4;$$

2° L'*acide forméno-dicarbonique* ou acide malonique, $C^6H^4O^8$, bibasique :

$$C^2H^4 + 2(C^2O^4, H^2O^2) - 2H^2O^2 = C^6H^4O^8;$$

3° Le *diforménide carbonique* ou acétone, $C^6H^6O^2$, corps neutre analogue aux aldéhydes :

$$2C^2H^4 + C^2O^4, H^2O^2 - 2H^2O^2 = C^6H^6O^2.$$

2. On obtient l'acide acétique en faisant agir l'acide carbonique libre sur le formène potassé, C^2H^3K (composé que l'on prépare à l'aide du formène iodé, C^2H^3I, et du potassium) :

$$C^2H^3K + C^2O^4 = C^4H^3KO^4.$$

C'est avec l'acide acétique que l'on prépare ensuite l'acétone et l'acide malonique.

3. En général, un acide bibasique quelconque peut être uni au formène, suivant les mêmes rapports de formules que l'acide carbonique et ces rapports s'étendent également à tous les carbures forméniques, et même à tous les carbures d'hydrogène.

4. Les acides monobasiques se combinent aussi au formène et aux carbures forméniques et autres. Par exemple, l'acide benzoïque engendre le *forménide benzoïque* ou acétobenzone :

$$C^2H^4 + C^{14}H^6O^4 - H^2O^2 = C^{16}H^8O^2;$$

ce corps s'obtient par la réaction des deux corps naissants, en distillant un benzoate avec un acétate.

Toutes ces réactions expriment des synthèses d'une grande importance.

CHAPITRE CINQUIÈME

DIVERS CARBURES FORMÉNIQUES, ETHYLÉNIQUES, ACÉTYLÉNIQUES.

§ 1. — Carbures renfermant 4 équivalents de carbone.

1. L'acétylène, l'éthylène, le formène sont chacun le type général de toute une série de carbures homologues ; nous allons signaler brièvement les plus importants de ces carbures, dans l'ordre graduel de la complication de leurs formules.

2. Le formène est le seul carbure connu qui renferme 2 équivalents de carbone ; mais il existe trois carbures contenant 4 équivalents de carbone ; ce sont :

L'acétylène	C^4H^2,
L'éthylène	C^4H^4,
L'hydrure d'éthylène	C^4H^6.

Récapitulons leurs propriétés générales : Ces trois carbures sont gazeux, et la condensation de l'hydrogène va en croissant parmi eux d'une manière uniforme.

Ces trois carbures peuvent être obtenus aisément par la métamorphose réciproque de l'un quelconque d'entre eux. Par exemple, l'acétylène, uni avec l'hydrogène libre ou naissant, engendre l'éthylène ; l'éthylène combiné avec l'hydrogène libre ou naissant engendre l'hydrure d'éthylène.

Réciproquement l'hydrure d'éthylène peut être décomposé en hydrogène et éthylène, puis ce dernier carbure en hydrogène et acétylène.

Enfin, les limites de saturation de l'acétylène et de l'éthylène par l'hydrogène, s'appliquent aussi à la saturation des mêmes carbures par le chlore et les corps analogues, par les hydracides et les oxacides, par l'eau, etc.

Au contraire, l'hydrure d'éthylène représente un carbure saturé,

analogue au formène, incapable de s'unir directement avec les éléments susdits, mais susceptible de substitution.

3. Ce sont là des relations générales, qui existent également entre les carbures renfermant 6 équivalents de carbone, entre ceux qui en renferment 8, etc. En un mot à chaque carbure $C^{2n}H^{2n+2}$, comparable à l'hydrure d'éthylène et au formène, répond un carbure $C^{2n}H^{2n}$, analogue à l'éthylène par son mode de formation et ses réactions. A ce même carbure répond encore un carbure $C^{2n}H^{2n-2}$, analogue à l'acétylène.

Retraçons en peu de mots l'histoire de l'hydrure d'éthylène.

§ 2. — **Hydrure d'éthylène** : C^4H^6.

1. *Formation.* — L'hydrure d'éthylène peut être formé :

1° Par synthèse directe, au moyen de l'éthylène libre et de l'hydrogène libre, chauffés ensemble;

2° Au moyen de l'hydrogène naissant et des dérivés de l'éthylène, par exemple, en chauffant à 280° avec l'acide iodhydrique le chlorure d'éthylène, $C^4H^4Cl^2$, le bromure, $C^4H^4Br^2$;

L'iodhydrate d'éthylène, $C^4H^4(HI)$;

L'hydrate d'éthylène, c'est-à-dire l'alcool, $C^4H^4(H^2O^2)$;

L'aldéhyde, $C^4H^4O^2$, l'acide acétique, $C^4H^4O^4$;

L'éthylammine, $C^4H^4(AzH^3)$, l'acétamide, $C^4H^5AzO^2$, sont également changés en hydrure d'éthylène par l'acide iodhydrique à 280°.

Ces faits prouvent que l'hydrure d'éthylène représente le produit normal de la saturation par l'hydrogène des principaux composés renfermant 4 équivalents de carbone.

Cette réaction s'étend plus loin encore : on sait que le cyanogène est représenté par la formule C^2Az, ou plutôt C^4Az^2, si l'on rapporte sa formule à 4 volumes. A ce dernier titre, il doit être et il est en effet changé en hydrure d'éthylène sous l'influence de l'acide iodhydrique:

$$C^4Az^2 + 6H^2 = C^4H^6 + 2AzH^3.$$

Tous ces modes de formation de l'hydrure d'éthylène s'appliquent également aux divers carbures homologues, et permettent d'obtenir chacun d'eux au moyen des principaux composés qui renferment le même nombre d'équivalents de carbone.

2. Ce n'est pas tout : l'hydrure d'éthylène, C^4H^6, peut être préparé au moyen de son *homologue inférieur*, le formène, C^2H^4. Pour obtenir

ce résultat, il suffit de remplacer dans le formène la moitié de l'hydrogène qu'il renferme par un volume égal du formène lui-même :

$$C^2H^2(H^2) - H^2 + C^2H^4 = C^2H^2(C^2H^4).$$

Le carbure que l'on obtient, c'est-à-dire le *méthylformène*, est identique avec l'hydrure d'éthylène. Or, ce mode de génération indique qu'un tel carbure, obtenu au moyen du formène par substitution équivalente et sans élimination d'aucun élément, doit offrir, au même titre et de la même manière que le formène, les propriétés d'un *carbure saturé*.

La même conclusion s'applique à tous les carbures $C^{2n}H^{2n+2}$, parce que le même mode de génération s'applique de proche à proche à toute la série $C^{2n}H^{2n+2}$.

3. La métamorphose du formène en hydrure d'éthylène peut être développée sous une autre forme, équivalente au fond à la précédente, mais qui fait apercevoir d'une manière plus directe les réactions propres à effectuer cette métamorphose.

Remarquons, en effet, que la formule de l'hydrure d'éthylène, C^4H^6, étant divisée par 2, se ramène à la suivante, C^2H^3, laquelle diffère du formène, C^2H^4, par un seul équivalent d'hydrogène. Or l'expérience prouve qu'il ne saurait exister de carbure d'hydrogène renfermant un nombre impair d'équivalents d'hydrogène dans sa formule (cette dernière étant déterminée par les considérations ordinaires d'équivalence). Si donc on enlève au formène, par un procédé quelconque, un seul équivalent d'hydrogène, la formule du composé résultant devra être doublée, c'est-à-dire qu'il dérivera de 2 molécules de formène, ce qui est conforme à la formule de l'hydrure d'éthylène. C'est précisément par les mêmes raisons et de la même manière que le formène, privé par la chaleur ou par le chlore de 3 équivalents d'hydrogène, $C^2H^4 - H^3$, ne fournit pas un carbure, C^2H, mais à sa place un carbure de formule doublée, identique avec l'acétylène, C^4H^2 (p. 31). Ce sont là des relations générales dans l'étude des carbures d'hydrogène et des autres composés organiques.

Il s'agit donc d'éliminer un seul équivalent d'hydrogène aux dépens du formène, problème qui se présente dans une multitude d'autres cas en chimie organique.

4. On peut y parvenir par l'action immédiate de la chaleur rouge sur le formène, action qui produit en effet un peu d'hydrure d'éthylène.

5. On arrive au but plus aisément en remplaçant d'abord l'hydrogène par un corps facile à séparer des autres éléments, tel que l'iode. A cette fin, on change le formène, C^2H^4, en formène chloré, C^2H^3Cl, par

l'action directe du chlore; puis on traite le formène chloré à 100 ou 150° par l'acide iodhydrique, qui se substitue à l'acide chlorhydrique et produit du formène iodé, C^2H^3I. Il ne reste plus qu'à ôter l'iode.

Pour y parvenir, on chauffe ce composé avec du zinc métallique à 150°, dans un tube scellé, et l'on obtient enfin l'hydrure d'éthylène :

$$2C^2H^3I + 2Zn = (C^2H^3)^2 + 2ZnI.$$

L'électrolyse des acétates alcalins donne lieu à une réaction analogue, opérée par oxydation sur le formène naissant :

$$2C^4H^4O^4 = \underset{\text{Pôle} -}{\{2H\}} + \underset{\text{Pôle} +}{\{2C^2O^4 + (C^2H^3)^2\}}$$

C'est même là le procédé le plus expéditif pour préparer l'hydrure d'éthylène, parce que la réaction a lieu à la température ordinaire, sans autre appareil que 6 à 8 éléments Bunsen et un vase électrolytique, divisé par une cloison poreuse en deux compartiments concentriques.

L'hydrure d'éthylène se forme aussi par la décomposition des substances organiques très-hydrogénées sous l'influence de la chaleur. Il fait encore partie du gaz qui accompagne les huiles de pétrole naturelles, dans les lieux d'extraction.

6. *Propriétés.* — L'hydrure d'éthylène est un gaz incolore, doué d'une odeur éthérée, brûlant avec une belle flamme blanche, non absorbable par le brome, l'acide nitrique fumant, l'acide sulfurique fumant, etc. L'eau ne le dissout pas; l'alcool absolu en dissout 1 1/2 volume.

Mêlé avec l'oxygène, un volume d'hydrure d'éthylène exige pour brûler 3 1/2 volumes de ce gaz et produit 2 volumes d'acide carbonique et 3 volumes de vapeur d'eau.

$$\underset{4\text{ v.}}{C^4H^6} + \underset{14\text{ v.}}{7O^2} = \underset{8\text{ v.}}{2C^2O^4} + \underset{12\text{ v.}}{3H^2O^2}.$$

7. *Réactions.* — Traité par le chlore gazeux, avec le concours de la lumière et dans des conditions semblables à celles que nous avons décrites en parlant du formène, l'hydrure d'éthylène fournit un dérivé chloré, C^4H^5Cl, identique avec l'*éther chlorhydrique* de l'alcool ordinaire. Ce composé sera décrit plus loin; mais il est utile de signaler ici les composés chlorés qui en dérivent, lesquels (à l'exception du

dernier terme) ne sont pas identiques, mais isomériques avec les dérivés du chlorure de l'éthylène.

	Densité à 0°.	Point d'ébullition.
Hydrure d'éthylène	»	Gaz.
— chloré (éther chlorhydrique)	0,922	12°5
— bichloré	1,241	65°
— trichloré	1,346	75°
— quadrichloré	1,530	102°
— quintichloré	1,644	146°
— séchloré	solide, 2.0	182°

L'éther chlorhydrique est l'origine de toute une série de dérivés. En effet, avec cet éther, on engendre d'abord par double décomposition l'éther acétique, ou tout autre éther analogue, puis l'alcool, $C^4H^6O^2$. Ce dernier résulte en définitive de la substitution de l'hydrogène de l'hydrure d'éthylène par un volume égal de vapeur d'eau :

$$C^4H^4(H^2) + H^2O^2 - H^2 = C^4H^4(H^2O^2).$$

C'est là une nouvelle application de la méthode par laquelle nous avons effectué la synthèse de l'alcool méthylique, $C^2H^2(H^2O^2)$, au moyen du formène $C^2H^2(H^2)$.

Les autres réactions générales de l'hydrure d'éthylène sont semblables à celles du formène.

§ 3. — Carbures renfermant 6 équivalents de carbone.

Les carbures qui renferment 6 équivalents de carbone sont au nombre de trois, savoir :

L'hydrure de propylène. . . . . C^6H^8,
Le propylène. . . . . C^6H^6,
L'allylène. . . . . C^6H^4.

§ 4. — Hydrure de propylène.

1. *L'hydrure de propylène* est un gaz, qui se forme en général par la réaction de l'hydrogène naissant, c'est-à-dire de l'acide iodhydrique, vers 280°, sur la plupart des corps renfermant 6 équivalents de carbone, tels que le bromure de propylène, $C^6H^6Br^2$;

L'iodhydrate de propylène, $C^6H^6(HI)$;

L'acétone, $C^6H^6O^2$;

L'acide propionique, $C^6H^6O^4$; etc.

2. Signalons spécialement la transformation de l'éther cyanhydrique, $C^4H^4(C^2HAz)$, en hydrure de propylène :

$$C^4H^4(C^2HAz) + 3H^2 = C^6H^8 + AzH^3.$$

Or l'éther cyanhydrique s'obtient par une double décomposition entre le cyanure de potassium et l'éther chlorhydrique, dérivé lui-même de l'hydrure d'éthylène. Cette chaîne de réactions est capitale, parce qu'elle établit que l'hydrure de propylène peut être regardé comme dérivé de l'hydrure d'éthylène, $C^4H^4(H^2)$, en vertu de la substitution du formène à l'hydrogène :

$$C^4H^4(H^2) + C^2H^4 - H^2 = C^4H^4(C^2H^4).$$

Elle montre ainsi pourquoi l'hydrure de propylène est un carbure saturé.

Enfin elle établit expérimentalement la synthèse de l'hydrure de propylène et par suite celle des composés propyliques au moyen des composés éthyliques : c'est une réaction générale pour transformer les composés d'une série dans les composés de la *série homologue supérieure*.

3. Les propriétés et réactions de l'hydrure de propylène sont parallèles de tout point à celles de l'hydrure d'éthylène, ce qui nous dispense d'insister. Bornons-nous à signaler la solubilité de ce gaz dans l'alcool absolu, qui en dissout 6 volumes, et son analyse eudiométrique :

Un volume d'hydrure de propylène, mêlé avec 5 volumes d'oxygène et enflammé, produit 3 volumes d'acide carbonique et 4 volumes d'eau :

$$\underset{4\text{ v.}}{C^6H^8} + \underset{20\text{ v.}}{O^{20}} = \underset{12\text{ v.}}{3C^2O^4} + \underset{16\text{ v.}}{4H^2O^2}.$$

§ 5. — Propylène : C^6H^6.

1. *Formation.* — Le propylène peut être formé régulièrement, en décomposant l'hydrure de propylène par la chaleur; ou le bromure de propylène par l'eau, le cuivre et l'iodure de potassium; ou bien encore l'alcool propylique par l'acide sulfurique.

Il se produit synthétiquement par la condensation du formène libre au rouge, et surtout par la condensation du formène naissant, pendant la distillation des formiates ou des acétates :

$$3(C^2H^4 - H^2) = C^6H^6.$$

Le propylène prend naissance par analyse ainsi que les autres carbures $C^{2n}H^{2n}$, dans la distillation sèche des sels des acides gras et de beaucoup d'autres corps riches en hydrogène.

2. *Préparation.* — On prépare le propylène en chauffant doucement dans une fiole un mélange de 3 parties d'éther allyliodhydrique, $C^6H^4(HI)$, 5 parties d'acide chlorhydrique fumant et 15 parties de mercure :

$$C^6H^4(HI) + HCl + 2Hg^2 = C^6H^6 + Hg^2Cl + Hg^2I.$$

On lave le gaz dans la potasse et on le recueille sur l'eau ou sur le mercure.

3. *Propriétés.* — C'est un gaz incolore, doué d'une odeur alliacée; il peut être liquéfié par une pression d'une quinzaine d'atmosphères; il est peu soluble dans l'eau, fort soluble dans l'alcool absolu. Il brûle avec une flamme éclairante et un peu fuligineuse.

Le propylène, mêlé avec 4 1/2 volumes d'oxygène et enflammé, détone violemment, en produisant 3 volumes d'acide carbonique et 3 volumes de vapeur d'eau :

$$\underset{4\text{ v.}}{C^6H^6} + \underset{18\text{ v.}}{9O^2} = \underset{12\text{ v.}}{3C^2O^4} + \underset{12\text{ v.}}{3H^2O^2}.$$

4. *Hydrogène.* — L'hydrogène naissant peut changer le propylène en hydrure :

$$C^6H^6 + H^2 = C^6H^8.$$

A cet effet, il suffit de faire agir l'acide iodhydrique à 280° sur le propylène, sur son iodhydrate ou sur son bromure.

5. *Oxygène.* — L'oxygène naissant, tiré, par exemple, de l'acide chromique pur ou du permanganate de potasse, oxyde à froid le propylène.

Avec l'acide chromique, on obtient par une action brusque deux corps isomères, l'*aldéhyde propionique* et l'*acétone*, $C^6H^6O^2$.

$$C^6H^6 + O^2 = C^6H^6O^2.$$

En ralentissant l'action, on forme l'*acide propionique*, $C^6H^6O^4$, monobasique :

$$C^6H^6 + O^4 = C^6H^6O^4.$$

Le permanganate de potasse va plus loin; car il engendre un acide bibasique, l'*acide malonique*, $C^6H^4O^8$:

$$C^6H^6 + O^{10} = C^6H^4O^8 + H^2O^2.$$

Toutes ces réactions sont semblables aux métamorphoses de l'éthylène en aldéhyde, acide acétique et acide oxalique.

6. *Corps halogènes.* — Les corps halogènes, chlore, brome, iode, s'unissent aisément au propylène en formant un *chlorure*, $C^6H^6Cl^2$, un *bromure*, $C^6H^6Br^2$, un *iodure*, $C^6H^6I^2$. Ces réactions sont analogues à celles de l'éthylène et même plus faciles à réaliser.

7. *Hydracides.* — Les hydracides s'unissent aussi directement avec le propylène, en formant :

Un chlorhydrate.	$C^6H^6(HCl)$,
Un bromhydrate.	$C^4H^6(HBr)$,
Un iodhydrate.	$C^6H^6(HI)$.

8. L'acide sulfurique concentré absorbe très-rapidement le propylène, en formant un *acide propylsulfurique*, $C^6H^6(S^2O^6, H^2O^2)$. Ledit acide, décomposé par l'eau, engendre l'*hydrate de propylène* ou *alcool isopropylique*, $C^6H^6(H^2O^2)$, liquide très-soluble dans l'eau, doué d'une odeur pénétrante, bouillant vers 85°, etc.

§ 6. — **Allylène** : C^6H^4.

1. L'*allylène* se prépare en déshydrogénant le propylène, par exemple en formant le bromure de propylène, $C^6H^6Br^2$, puis en le séparant de l'acide bromhydrique par l'action prolongée d'une solution alcoolique de potasse ; on opère à 100° dans un tube scellé :

$$C^6H^6Br^2 + 2(KO, HO) = C^6H^4 + 2KBr + 2H^2O^2.$$

2. C'est un gaz incolore, d'une odeur alliacée, assez soluble dans l'eau.

1 volume d'allylène exige pour brûler complétement 4 volumes d'oxygène, et produit 3 volumes d'acide carbonique et 2 volumes de vapeur d'eau :

$$\underset{4v}{C^6H^4} + \underset{16v}{8O^2} = \underset{12v}{3C^2O^4} + \underset{8v}{2H^2O^2}$$

3. L'*hydrogène* naissant change d'abord l'allylène en propylène, C^6H^8, puis en hydrure, C^6H^8 (p. 34) ;

4. L'*oxygène* naissant (dérivé de l'acide chromique pur) change l'allylène en *oxyde d'allylène*, $C^6H^4O^2$, puis en *acide propionique*, $C^6H^6O^4$:

$$C^6H^4 + O^2 + H^2O^2 = C^6H^6O^4.$$

Avec le permanganate de potasse, on obtient l'*acide malonique*, $C^6H^4O^8$:

$$C^6H^4 + 2O^4 = C^6H^4O^8.$$

5. Le brome forme deux bromures :

$$C^6H^4Br^2 \quad \text{et} \quad C^6H^4Br^4;$$

6. L'*acide iodhydrique,* deux iodhydrates :

$$C^6H^4(HI) \quad \text{et} \quad C^6H^4(2HI).$$

7. Le *potassium* attaque l'allylène à une douce chaleur et forme de l'acétylure de potassium :

$$C^6H^4 + K^2 = C^4K^2 + C^2 + 2H^2.$$

8. L'*acide sulfurique* concentré absorbe immédiatement l'allylène, en formant un *acide allylénosulfurique*, que l'eau décompose avec production d'un *hydrate d'allylène* ou *alcool isoallylique*, $C^6H^4(H^2O^2)$.

9. L'allylène, enfin, précipite en jaune le chlorure cuivreux, dissous dans l'ammoniaque, et il précipite en blanc le nitrate d'argent ammoniacal, en formant des corps analogues aux dérivés acétyliques.

§ 7. — **Carbures renfermant 8 équivalents de carbone.**

Les carbures d'hydrogène qui renferment 8 équivalents de carbone sont au nombre de quatre, savoir :

L'hydrure de butylène.	C^8H^{10},
Le butylène (et ses isomères).	C^8H^8,
Le crotonylène (et ses isomères).	C^8H^6,
Le diacétylène.	C^8H^4.

On se borne à donner la liste de ces corps. qui sont à la limite des liquides et des gaz permanents; car ils se liquéfient vers 0° et un peu au-dessus : leurs réactions générales sont semblables à celles des carbures éthyliques et propyliques, leurs homologues.

§ 8. — **Carbures renfermant 10 équivalents de carbone.**

Les carbures d'hydrogène qui renferment 10 équivalents de carbone sont aussi au nombre de quatre, savoir :

L'hydrure d'amylène..	$C^{10}H^{12}$,
L'amylène (et ses isomères).	$C^{10}H^{10}$,
Le valérylène (et ses isomères).	$C^{10}H^8$,
Le valylène	$C^{10}H^6$.

Quelques mots sur les deux premiers de ces carbures, dont les réactions se reproduisent pour la plupart des homologues plus élevés.

§ 9. — **Hydrure d'amylène** : $C^{10}H^{12}$.

1. *Formation.* — L'*hydrure d'amylène* peut être formé régulièrement par la réaction de l'hydrogène naissant, c'est-à-dire de l'acide iodhydrique agissant à 280° sur la plupart des composés qui renferment 10 équivalents de carbone (p. 64 et p. 75). Il se produit aussi dès 100°, en chauffant l'éther amyliodhydrique avec du zinc et de l'eau :

$$C^{10}H^{11}I + Zn^2 + H^2O^2 = C^{10}H^{12} + ZnI + ZnO, HO.$$

Ce même carbure prend naissance, avec divers autres, dans la distillation sèche des sels des acides gras; enfin il fait partie des huiles de Boghead, de cannel-coal et de pétrole américain.

2. *Propriétés.* — C'est un liquide très-mobile, bouillant à 30°, inaltérable à froid par le brome, par les acides nitrique, sulfurique fumants, etc.

Sous l'influence de la chaleur, le chlore l'attaque et le change en *éther amylchlorhydrique* : $C^{10}H^{11}Cl$.

3. *Action de la chaleur.* — Cette action mérite d'être exposée avec quelque détail, parce qu'elle met en jeu les mécanismes généraux qui changent un carbure d'hydrogène dans la série de ses homologues inférieurs. Porté rapidement à la chaleur rouge, l'hydrure d'amylène se décompose, en partie en amylène et hydrogène :

$$C^{10}H^{12} = C^{10}H^{10} + H^2,$$

en partie en acétylène et hydrure de butylène :

$$2C^{10}H^{12} = 2C^8H^{10} + C^4H^2 + H^2.$$

L'hydrure d'amylène, $C^{10}H^{12}$, fournit ainsi son homologue immédiatement inférieur, l'hydrure de butylène, C^8H^{10}. Mais l'action de la chaleur ne s'arrête pas là : une portion de l'hydrure de butylène à son tour, et au fur et à mesure de sa formation, éprouve des décompositions semblables, qui engendrent, d'une part le butylène, C^8H^8, et d'autre part l'acétylène et l'hydrure de propylène, C^6H^8 :

$$2C^8H^{10} = 2C^6H^8 + C^4H^2 + H^2.$$

Ce dernier fournit à son tour du propylène, C^6H^6, d'une part, et d'autre part de l'hydrure d'éthylène, C^4H^6 :

$$2C^6H^8 = 2C^4H^6 + C^4H^2 + H^2,$$

Enfin l'hydrure d'éthylène est transformable en partie en éthylène, en partie en formène, C^2H^4 (p. 51), suivant les mêmes mécanismes.

En résumé, l'hydrure d'amylène chauffé au rouge donne naissance à une double série de carbures homologues, $C^{2n}H^{2n}$ et $C^{2n}H^{2n+2}$; en même temps se forme l'acétylène, qui constitue le lien général de ces métamorphoses, et dont la formation entraîne, par une conséquence nécessaire, celle de la série de ses dérivés (p. 44).

Cette décomposition de l'hydrure d'amylène est le type d'une multitude de décompositions analogues.

§ 10. — **Amylène** : $C^{10}H^{10}$.

1. *Formation* — L'amylène est un carbure fort important, au point de vue de la théorie comme des applications.

Il se forme : 1° en déshydrogénant l'hydrure d'amylène, $C^{10}H^{12}$;

2° En enlevant le brome au bromure d'amylène, $C^{10}H^{10}Br^2$ (p. 49);

3° En décomposant l'alcool amylique par le chlorure de zinc :

$$C^{10}H^{12}O^2 = C^{10}H^{10} + H^2O^2;$$

ce qui s'exécute en faisant tomber goutte à goutte l'alcool amylique sur le chlorure de zinc fondu; c'est le procédé ordinairement suivi pour obtenir l'amylène;

4° L'amylène peut être produit synthétiquement par l'union du formène naissant et du butylène naissant :

$$C^8H^8 + C^2H^4 - H^2 = C^8H^8(C^2H^2);$$

et plus directement par la condensation du formène naissant :

$$5(C^2H^4 - H^2) = C^{10}H^{10}.$$

Cette dernière condensation se produit, par exemple, dans la distillation sèche des acétates, source ordinaire du formène : mais elle porte sur une petite quantité de matière, et elle est accompagnée par la formation analogue du butylène, du propylène, etc.

2. *Propriétés.* — L'amylène est liquide, mobile, incolore, doué d'une odeur alliacée, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. Sa densité est 0,652 à 16°. Il bout à 39°. Il est employé comme anesthésique.

3. *Polymères.* — L'acide sulfurique concentré dissout d'abord l'amylène avec dégagement de chaleur; presque aussitôt le carbure se sépare; mais il ne reparaît plus dans son état primitif; il s'est transformé en divers carbures condensés, tels que le *diamylène*, $(C^{10}H^{10})^2$, liquide qui bout à 160°;

Le *triamylène*, $(C^{10}H^{10})^3$, qui bout vers 270°;

Le *tétramylène*, $(C^{10}H^{10})^4$, etc. Ce sont les polymères de l'amylène.

4. Les réactions que l'amylène éprouve de l'hydrogène, de l'oxygène, du chlore, du brome, etc., sont semblables à celles de l'éthylène et du propylène (p. 52 et p. 80).

Avec les hydracides il forme directement un *chlorhydrate*, un *bromhydrate*, un *iodhydrate* d'amylène, $C^{10}H^{10}(HI)$.

5. *Hydrate d'amylène.* — Ces composés fournissent par double décomposition (p. 69) des éthers, à l'aide desquels il est facile de préparer l'*hydrate d'amylène*, $C^{10}H^{10}(H^2O^2)$, ou *alcool isoamylique.*

Ici se présente une circonstance remarquable : l'hydrate d'amylène n'est pas identique avec l'alcool amylique ordinaire, malgré l'identité de composition. En effet, il bout à 105°, tandis que l'alcool amylique bout à 131°; de plus l'hydrate d'amylène se résout bien plus facilement que l'alcool amylique en amylène et en eau, sous l'influence de la chaleur. Les éthers de ces deux alcools ne sont pas non plus identiques.

Cependant un alcool amylique véritable peut être préparé au moyen de l'amylène, $C^{10}H^{10}$: il suffit de le changer en hydrure, puis de former un éther chlorhydrique, $C^{10}H^{11}Cl$, par substitution, en suivant les méthodes indiquées plus haut (p. 53, 77 et 83).

Il résulte de là que les deux carbures $C^{10}H^{12}$ et $C^{10}H^{10}$ fournissent deux alcools isomériques, l'un par substitution des éléments de l'eau :

$$C^{10}H^{10}(H^2) \ldots\ldots\ldots C^{10}H^{10}(H^2O^2);$$

l'autre par addition de ces mêmes éléments :

$$C^{10}H^{10} \ldots\ldots\ldots C^{10}H^{10} + H^2O^2.$$

Avec l'éthylène et l'hydrure d'éthylène on n'obtient au contraire qu'un seul et même alcool; mais cette identité ne paraît exister que

pour la série éthylique. Dans toutes les séries qui dérivent des carbures plus condensés, on observe la même isomérie que dans la série amylique. C'est à cause de cette circonstance que nous nous sommes étendus sur l'hydrate d'amylène.

§ 11. — Carbures renfermant 12 équivalents de carbone.

On connaît quatre types de carbures d'hydrogène renfermant 12 équivalents de carbone. Ce sont :

L'hydrure d'hexylène (ou de caproylène)....	$C^{12}H^{14}$,
L'hexylène..........................	$C^{12}H^{12}$,
L'adipène........................	$C^{12}H^{10}$,
Le sorbylène..........................	$C^{12}H^{8}$,
La benzine..........................	$C^{12}H^{6}$.

Chacun de ces types comprend un certain nombre de corps métamères (V. à la page suivante).

Nous parlerons ici seulement de l'hydrure d'hexylène; la benzine, en raison de son importance, sera étudiée dans un chapitre séparé.

§ 12. — Hydrure d'hexylène : $C^{12}H^{14}$

1. *Formation.* — L'hydrure d'hexylène peut être formé en traitant les divers composés hexyliques et autres corps renfermant 12 équivalents de carbone par l'hydrogène naissant, c'est-à-dire par l'acide iodhydrique à 280° (p. 64 et p. 75). Cette méthode d'hydrogénation s'applique même à la benzine:

$$C^{12}H^{6} + 8HI = C^{12}H^{14} + 4I^{2},$$

malgré la grande différence qui existe entre la proportion d'hydrogène dans les deux carbures.

On peut aussi former l'hydrure d'hexylène par la réaction du formène naissant sur l'hydrure d'amylène naissant :

$$C^{2}H^{4} + C^{10}H^{12} = C^{10}H^{10}(C^{2}H^{4}) + H^{2}.$$

Cette réaction est réalisée par diverses voies, par exemple :

1° En attaquant au moyen du sodium un mélange d'éther méthyl-

iodhydrique (formène iodé) et d'éther amyliodhydrique (hydrure d'amylène iodé) :

$$C^2H^3I + C^{10}H^{11}I + Na^2 = C^{10}H^{10}(C^2H^4) + 2NaI\ ;$$

2° Par l'électrolyse d'un mélange d'acétate et de caproate;

3° En traitant par l'acide iodhydrique à 280° l'éther amylcyanhydrique :

$$C^{10}H^{10}(C^2HAz) + 3H^2 = C^{10}H^{10}(C^2H^4) + AzH^3.$$

Il est donc facile de réaliser la synthèse de l'hydrure d'hexylène.

2. *Carbures métamères.* — Le principe de cette synthèse conduit à une conséquence fort importante. En effet, au lieu de substituer le formène à l'hydrogène dans l'hydrure d'amylène, ce qui fournit

Un hydrure de méthylamylène. . . . . $C^{10}H^{10}(C^2H^4)$,

On peut substituer, par des procédés analogues, l'hydrure d'éthylène à l'hydrogène dans l'hydrure de butylène; on obtient ainsi :

Un hydrure d'éthylbutylène. . . . . $C^8H^8(C^4H^6)$.

On peut encore substituer l'hydrure de propylène à l'hydrogène dans l'hydrure de propylène lui-même, ce qui fournit

Un hydrure de dipropylène. . . . . $C^6H^6(C^6H^8)$.

Tous les carbures ainsi formés possèdent la même composition : on doit se demander s'ils sont identiques. Or, l'expérience prouve que l'hydrure de dipropylène, au moins, n'est pas identique avec l'hydrure d'hexylène ordinaire (hydrure de méthylamylène). Les propriétés physiques et chimiques des deux carbures sont très-analogues; mais l'hydrure de dipropylène bout quelques degrés plus bas que le carbure isomère; son odeur est un peu différente, etc.

Ces deux carbures diffèrent donc par l'arrangement de leurs éléments, lequel est déterminé par leur mode de formation : ce sont des corps *métamères*.

Il est facile de concevoir et de réaliser une multitude de métamères analogues, parmi les carbures forméniques et autres; mais il nous suffira d'avoir signalé les principes généraux de leur formation.

3. *Préparation.* — L'*hydrure d'hexylène* se prépare en général au moyen du pétrole d'Amérique, qui en renferme une proportion assez notable. On extrait la partie la plus volatile de ces pétroles (dite

éther de pétrole); on l'agite avec de l'acide sulfurique concentré, puis on la soumet à des distillations fractionnées.

Propriétés. — L'hydrure d'hexylène est un liquide mobile, bouillant à 68°, inaltérable à froid par le brome, les acides sulfurique fumant, nitrique fumant, les métaux alcalins, les corps oxydants, etc.; ses réactions sont les mêmes que celles du formène, de l'hydrure d'éthylène, etc. (p. 66 et p. 77).

§ 13. — Carbures plus condensés. — Pétroles.

1. *Huiles de pétrole.* — Les huiles de pétrole d'Amérique, ou les huiles de naphte de la mer Caspienne et autres lieux, fournissent, par des distillations convenablement dirigées, toute la série forménique, savoir, les carbures précédents et de plus :

L'hydrure d'heptylène.	$C^{14}H^{16}$,	qui bout à	92°,
L'hydrure d'octylène.	$C^{16}H^{18}$,	qui bout vers	118°,
L'hydrure de nonylène.	$C^{18}H^{20}$,	qui bout vers	135 à 140°,
L'hydrure de décylène.	$C^{20}H^{22}$,	qui bout vers	155 à 160°,
. . . .			
L'hydrure d'hexadécylène.	$C^{32}H^{34}$,	qui bout vers	270°.
. . . .			

On obtient finalement la *paraffine*, beau carbure cireux, cristallisé et fusible vers 56°. Ce n'est pas d'ailleurs un principe défini, mais un mélange de divers corps analogues, presque insolubles dans les dissolvants, et dont le point de fusion s'élève jusque vers 80° et au-delà. Ils répondent à une formule très-élevée, car ils ne peuvent être distillés sans se décomposer en partie.

Tous ces carbures se distinguent par une grande résistance aux agents chimiques; leurs réactions sont semblables à celles des hydrures d'éthylène et d'hexylène.

2. A chacun de ces carbures répondent un carbure éthylénique, qui peut en être dérivé par perte d'hydrogène, H^2, et un carbure acétylénique, qui dérive du précédent par une nouvelle perte d'hydrogène. Les points d'ébullition des trois carbures renfermant la même proportion de carbone sont très-voisins, le carbure le plus hydrogéné étant le plus volatil; il est également le moins dense. Enfin les propriétés chimiques et les réactions de ces carbures dérivés sont parallèles à celles de l'éthylène et de l'acétylène, ou bien encore à celles du propylène et de l'allylène, ce qui nous dispense d'insister.

3. L'huile de pétrole employée dans l'éclairage est formée princi-

palement par les carbures volatils entre 200 et 300°, purifiés à l'aide de traitements préalables par l'acide sulfurique concentré et par les alcalis.

§ 14. — **Sur l'éclairage au moyen des composés organiques.**

1. Les gaz hydrocarbonés constituent la principale source de lumière artificielle dans les sociétés humaines. Tantôt les matières éclairantes affectent naturellement l'état gazeux : tel est le gaz de l'éclairage proprement dit; tantôt elles sont solides ou liquides, mais elles fournissent, par leur décomposition et dans l'acte même de la combustion, des substances gazeuses, qui deviennent le véritable support de la lumière produite : tel est le cas des huiles végétales, des résines, du bois, de la paille, des pétroles, de la chandelle, de la bougie, de la cire, etc. Nous allons chercher à définir les conditions générales auxquelles cette combustion doit satisfaire pour donner un bon éclairage.

2. Les gaz, comme les autres corps, ne deviennent lumineux que s'ils sont portés à une *température suffisamment élevée*. Mais cette condition ne suffit pas; les gaz qui ne renferment aucune particule solide, tels que l'hydrogène, peuvent développer par leur combustion une température excessive, capable, par exemple, de fondre le platine (2,000° environ) sans cependant émettre autre chose qu'une lueur à peine visible. Sous la pression ordinaire, les gaz hydrocarbonés, au contraire, deviennent lumineux par une double cause, à savoir : la *condensation* de leurs éléments combustibles, et la *précipitation sous forme solide* d'une partie du *carbone* qu'ils renfermaient en combinaison. Dans l'état naturel du gaz et à la température ordinaire, ce carbone n'est pas visible, parce qu'il est uni à l'hydrogène et constitue avec lui le composé gazeux. Mais au moment de la combustion, deux actions se produisent, qui mettent à nu une partie du carbone : d'une part le gaz hydrocarboné est porté à une température très-élevée, ce qui détermine sa décomposition partielle en carbone, ou vapeurs hydrocarbonées très-condensées, et en hydrogène d'autre part, en présence d'une quantité d'oxygène insuffisante, l'hydrogène du gaz brûle le premier et le carbone se sépare en nature.

La répartition du carbone dans la flamme, l'état de condensation du gaz combustible, enfin la température plus ou moins élevée de la flamme, telles sont donc les conditions essentielles qui règlent l'éclairage.

3. *Proportions relatives des éléments.* — Ce n'est pas tout : non-seulement il faut que la flamme renferme une proportion de carbone suffisante pour produire une vive lumière et pour subsister en nature pendant quelques instants; mais il faut aussi que ce carbone brûle complétement à la surface extérieure de la flamme,

Si le carbone est en proportion insuffisante, il ne réfléchit qu'une quantité de lumière trop faible : c'est ce qui arrive, par exemple, avec l'oxyde de carbone. La couleur bleue de sa flamme paraît due à la présence d'une trace de carbone, produite par un commencement de décomposition. La même chose arrive, mais avec production d'un peu plus de carbone, pour le gaz des marais, C^2H^4, dont la flamme est jaunâtre et peu éclairante.

Au contraire, si le carbone se trouve en excès, il ne brûle pas complétement à la surface extérieure de la flamme : une certaine proportion échappe à la combustion, cesse d'être lumineuse et rend la flamme fuligineuse, c'est-à-dire que le carbone non brûlé s'interpose comme un brouillard entre l'œil et les parties lumineuses de la flamme. Celle-ci devient ainsi moins éclairante, et de plus elle envoie à l'œil une grande quantité de lumière rouge, émise par les parcelles de carbone au moment où elles cessent d'être lumineuses, par suite du refroidissement. Toutes ces circonstances se produisent dans la combustion de la benzine ou de l'essence de térébenthine, dans celle des torches de résine, de la paille humide, etc.

4. L'expérience a prouvé que les conditions nécessaires pour qu'une flamme hydrocarbonée, brûlant au contact de l'air, soit très-éclairante sont les suivantes :

1° Rapport convenable entre le carbone et l'hydrogène dans le gaz combustible;

2° Condensation des éléments dans ce même gaz;

3° Pression exercée sur le mélange des gaz combustibles et comburants.

4° Rapport convenable entre le gaz combustible et l'air employé pour le brûler;

Entrons dans des détails plus circonstanciés :

1° *Rapport entre le carbone et l'hydrogène.* — Si l'hydrogène domine, comme il arrive dans le gaz des marais, C^2H^4, la flamme est peu éclairante. Si le carbone l'emporte, comme il arrive dans l'acétylène, C^4H^2, ou la benzine, $C^{12}H^6$, la flamme est fuligineuse.

Le maximum de pouvoir éclairant existe, lorsque les proportions des deux éléments sont rapprochées des rapports équivalents. Ainsi le gaz oléfiant, C^4H^4, donne une flamme très-belle et très-éclairante. Ce rapport a été regardé pendant longtemps comme l'élément prin-

cipal de la question; mais la condensation joue ici un rôle également important.

2° *Condensation des éléments dans les composés pris sous forme gazeuse.* — On peut en vérifier l'importance en comparant la flamme du gaz oléfiant, C^4H^4, à celle du propylène, C^6H^6, et de l'amylène, $C^{10}H^{10}$. Ces trois corps sont formés des mêmes éléments, unis dans les mêmes proportions, mais avec des condensations différentes, comme les formules l'indiquent. Tous trois brûlent avec des flammes fort éclairantes; mais celle du gaz oléfiant ne donne lieu qu'à un dépôt de carbone presque insensible, tandis que les deux autres sont fuligineuses et dès lors moins éclairantes.

De même, la flamme de l'alcool méthylique, $C^2H^2 + H^2O^2$, est presque incolore;

Celle de l'alcool ordinaire, $C^4H^4 + H^2O^2$, est fort pâle et jaunâtre, quoique plus lumineuse;

Celle de l'éther, $C^8H^8 + H^2O^2$, est très-brillante;

Enfin celle de l'alcool amylique, $C^{10}H^{10} + H^2O^2$, est brillante, mais déjà légèrement fuligineuse.

Or, tous ces corps peuvent être regardés comme formés par l'association des éléments de l'eau avec des carbures d'hydrogène de même composition, mais diversement condensés.

Il résulte des faits précédents que l'on peut corriger les propriétés fuligineuses d'une flamme en associant le composé qui la fournit avec un corps moins carboné ou moins condensé, et capable de fournir par lui-même une flamme peu éclairante. C'est ainsi que la flamme de l'hydrogène est incolore et celle de la benzine fuligineuse; or, l'hydrogène chargé de vapeur de benzine brûle avec une belle flamme blanche. De même, l'essence de térébenthine, dont la flamme est fuligineuse, associé avec l'alcool dont la flamme est pâle et jaunâtre, produit un liquide désigné autrefois sous le nom de *gaz liquide* et qui brûle avec une belle flamme blanche, très-éclairante.

Les mêmes règles président à la fabrication du gaz de l'éclairage, préparé par la distillation de la houille. Les premiers produits, obtenus à température basse, sont riches en carbures, tels que benzine, acétylène, gaz oléfiant, carbures forméniques, etc., très-éclairants, voire même fuligineux; tandis que les derniers produits sont formés principalement par du gaz des marais, de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène, tous gaz à flamme presque incolore. En mélangeant le tout dans les gazomètres, on obtient un gaz convenablement éclairant. Dans le cas où les premiers produits de distillation ne sont pas assez riches en carbone, on y ajoute des produits fournis par la distillation des houilles grasses ou même par celle des boghead,

sorte de schistes qui fournissent des carbures d'hydrogène très-éclairants.

Voici la composition donnée par l'analyse d'un gaz de l'éclairage de bonne qualité, qui pourra servir de type à ce mélange :

Formène, C^2H^4.	35,0
Hydrogène, H^2.	45,8
Oxyde de carbone, C^2O^2.	6,6
Éthylène, C^4H^4 et homologues. . . . . . . } Acétylène, C^4H^2; vapeur de benzine, etc. }	6,4
Azote.	2,5
Acide carbonique.	3,7

3° *Pression des gaz.* — D'après les faits ci-dessus, on peut prévoir que le pouvoir éclairant d'un même gaz ou d'un même mélange gazeux, variera suivant la pression sous laquelle la combustion s'opère. En effet, une bougie portée au sommet du mont Blanc dans un air très-raréfié, ne donne plus qu'une flamme petite et pâle; et cependant la proportion de bougie brûlée dans le même temps reste la même que si l'on opérait en bas de la montagne.

Au contraire, dans l'air comprimé à plusieurs atmosphères, les bougies sont consumées avec rapidité, en même temps que leur flamme devient fuligineuse; au sein de ce même air comprimé, la flamme de l'alcool, si pâle dans les conditions ordinaires, devient d'abord brillante, puis elle se charge de noir de fumée lorsqu'on opère dans un air encore plus condensé. La flamme de l'hydrogène elle-même et celle de l'oxyde de carbone deviennent très-éclairantes sous une pression de plusieurs atmosphères.

C'est à la même circonstance que l'on doit attribuer le contraste qui existe entre la flamme pâle de l'alcool méthylique, $C^2H^2 + H^2O^2$, et celle de l'alcool amylique, $C^{10}H^{10} + H^2O^2$, dans lequel le carbone est cinq fois aussi condensé.

4° *Rapport entre le volume du gaz combustible et celui de l'air employé pour le brûler.* — Les propriétés éclairantes d'un gaz ou d'une vapeur hydrocarbonée varient suivant la proportion de l'air avec lequel il est mélangé, au moment de la combustion. Il est facile de comprendre qu'il doit en être ainsi, puisque cet air détermine une combustion plus ou moins complète du carbone contenu dans la flamme.

Un gaz très-carboné, qui brûlerait avec une flamme fuligineuse dans les conditions ordinaires, peut donner une flamme blanche et très-éclairante, lorsqu'on le mélange avec une certaine quantité d'air. La flamme peut même devenir presque incolore sous l'influence

d'un excès d'air. Ces faits sont faciles à constater avec le bec Bunsen, dont la cheminée permet de faire varier à volonté la proportion d'air introduite dans le gaz combustible.

Une flamme ainsi rendue incolore par l'effet d'une combustion totale possède cependant, au moment où elle se décolore, une température plus élevée que la flamme lumineuse produite par une combustion moins complète. En outre, la masse des gaz échauffés que produit un même poids de matière hydrocarburée est nécessairement plus considérable dans le cas d'une combustion totale que d'une combustion incomplète. Aussi a-t-on cherché à utiliser ces circonstances en employant une telle flamme pour chauffer à blanc un cylindre de craie ou de magnésie, lequel remplace ainsi le carbone dans son rôle de corps solide incandescent.

Les effets sont encore plus remarquables lorsqu'on supprime l'azote, masse inerte qui s'échauffe sans profit, et que l'on alimente la combustion avec de l'oxygène pur : la flamme élève alors à une température bien plus haute le cylindre de magnésie, et lui communique un très-grand éclat lumineux, et cela avec une moindre dépense de gaz combustible, le pouvoir calorifique de ce dernier étant utilisé en totalité.

Ces faits montrent toute l'importance industrielle des notions théoriques que nous développons ici.

CHAPITRE SIXIÈME

SÉRIE BENZÉNIQUE.

§ 1. — Des carbures pyrogénés en général.

1. Les carbures pyrogénés sont les plus importants de tous, après les carbures forméniques et éthyléniques : en effet, ces corps et leurs dérivés sont présents dans un grand nombre de produits industriels, tels que le goudron de houille, les huiles pyrogénées de schistes, de résine, de tourbe, de bois, etc; ils servent en outre de point de départ à la fabrication des matières colorantes artificielles. Enfin les huiles essentielles d'amandes amères, de thym, d'anis, la coumarine, la créosote, le phénol, les acides benzoïque et salicylique, bref une grande partie des substances que l'on comprend sous le nom de *corps aromatiques*, se rattachent aux mêmes carbures d'hydrogène, spécialement à la benzine, qui peut être regardée comme leur générateur commun.

2. Les carbures pyrogénés se partagent en deux groupes fondamentaux, savoir :

1° Les *dérivés polymériques de l'acétylène*, tels que

Le triacétylène ou benzine	$(C^4H^2)^3$	ou	$C^{12}H^6$,
Le tétracétylène ou styrolène	$(C^4H^2)^4$	ou	$C^{16}H^8$,
Le pentacétylène ou hydrure de naphtaline	$(C^4H^2)^5$	ou	$C^{20}H^{10}$,
et son dérivé la naphtaline			$C^{20}H^8$,
L'hexacétylène ou hydrure d'acénaphtène	$(C^4H^2)^6$	ou	$C^{24}H^{12}$,
et son dérivé l'acénaphtène			$C^{24}H^{10}$,
L'heptacétylène ou hydrure d'anthracène	$(C^4H^2)^7$	ou	$C^{28}H^{14}$,
et son dérivé l'anthracène			$C^{28}H^{10}$,
etc., etc.			

Tous ces carbures peuvent être formés au moyen de l'acétylène libre, par voie de combinaisons successives et en vertu d'une chaîne régulière de réactions directes.

2° Les *dérivés de l'acétylène et du formène associés*, c'est-à-dire *les*

carbures homologues de la benzine, lesquels peuvent être produits par l'union indirecte du formène et de la benzine, libres ou naissants. Tels sont :

La benzine..	$C^{12}H^4(H^2)$		$C^{12}H^6$,
La méthylbenzine ou toluène.	$C^{12}H^4(C^2H^4)$	ou	$C^{14}H^8$,
La diméthylbenzine ou xylène.	$C^{12}H^4(C^2H^2[C^2H^4])$	ou	$C^{16}H^{10}$,
La triméthylbenzine ou cumolène.			$C^{18}H^{12}$,
La tétraméthylbenzine ou cymène..			$C^{20}H^{14}$,

et les carbures métamères avec ces derniers corps.

Nous allons traiter d'abord les carbures benzéniques, dont l'histoire est plus complétement connue que celle des carbures polyacétyléniques.

§ 2. — **Benzine** : $C^{12}H^6$.

1. *Formation synthétique.* — La benzine, pivot fondamental de toute la série, résulte de la condensation directe de l'acétylène, sous l'influence de la chaleur :

$$3C^4H^2 = C^{12}H^6.$$

Nous avons décrit plus haut cette synthèse (p. 44); elle explique la présence de l'acétylène dans tous les liquides pyrogénés formés à la température rouge. En effet, la formation de l'acétylène est pour ainsi dire universelle, et dès qu'il prend naissance, la benzine se développe presque aussitôt aux dépens de l'acétylène. C'est ainsi que le formène, l'éthylène, l'alcool, l'acide acétique, etc., chauffés au rouge, donnent naissance à la benzine.

2. *Formation par analyse.* — On obtient la benzine par la transformation régulière de nombreux composés organiques :

1° Le phénol, $C^{12}H^6O^2$, l'aniline, $C^{12}H^7Az$, et divers autres corps analogues, chauffés à 280° avec l'acide iodhydrique, en proportion ménagée, subissent une action hydrogénante qui les change en benzine:

$$C^{12}H^6O^2 + H^2 = C^{12}H^6 + H^2O^2,$$
$$C^{12}H^7Az + H^2 = C^{12}H^6 + AzH^3.$$

2° L'acide benzoïque, $C^{14}H^6O^4$, soumis à l'action de la chaleur rouge, ou chauffé en présence d'un alcali, se décompose en benzine et acide carbonique :

$$C^{14}H^6O^4 = C^{12}H^6 + C^2O^4.$$

3° Le styrolène, $C^{16}H^8$, chauffé au rouge, produit de la benzine et de l'acétylène :

$$C^{16}H^8 = C^{12}H^6 + C^4H^2.$$

4° La benzine se régénère aussi lorsque les carbures polyacétyléniques, tels que la naphtaline ou l'anthracène, sont soumis à l'action de l'hydrogène,

Soit de l'hydrogène libre et en opérant au rouge,

Soit du même corps naissant, avec l'acide iodhydrique à 280°.

5° Elle est également reproduite dans l'action de la chaleur rouge sur les homologues de la benzine.

6° Enfin, presque tous les composés organiques, soumis à l'influence de la température rouge donnent naissance à une certaine proportion de benzine : c'est à ce titre que ledit carbure prend naissance dans la distillation de la houille. Dans ces circonstances générales, la benzine dérive en tout ou en partie de l'acétylène.

3. *Préparation.* — En général, on prépare la benzine au moyen du goudron de houille. Le goudron de houille est une matière complexe, obtenue dans la préparation du gaz de l'éclairage. La distillation de ce goudron fournit divers ordres de produits, dont les plus volatils passent au-dessous de 150°, et portent le nom d'*huiles légères*. On les agite successivement avec l'acide sulfurique étendu, pour enlever les alcalis (aniline, toludine, etc.) qui y sont renfermés; puis avec la soude, pour enlever les phénols; enfin avec l'acide sulfurique concentré, pour détruire certains carbures très-altérables, tels que le styrolène. On soumet alors le produit à des distillations fractionnées, à l'aide d'un appareil divisé en chambres de condensation, multiples et maintenues à diverses températures. On parvient ainsi à séparer :

1° La benzine.	$C^{12}H^6$	qui bout à	80°;
2° Le toluène.	$C^{14}H^8$	qui bout à	110°;
3° Le xylène..	$C^{16}H^{10}$	qui bout à	139°.
Quant au cumolène.	$C^{18}H^{12}$	qui bout à	165°,
Et au cymène.	$C^{20}H^{14}$	qui bout à	180°,

ces derniers carbures sont contenus surtout dans les parties subséquemment fournies par la distillation du goudron de houille.

La benzine, ainsi isolée, doit être soumise à l'action d'un mélange réfrigérant, ce qui en détermine la cristallisation. On la presse à ce moment, afin d'en séparer les liquides étrangers.

4. *Propriétés.* — La benzine est un liquide incolore, mobile, très-réfringent, d'une odeur forte et désagréable. Elle cristallise à 4°,5 et

bout à 80°,4. Sa densité est égale à 0,89. Elle est insoluble dans l'eau, miscible avec l'alcool absolu et avec l'éther, soluble dans l'alcool ordinaire. Elle dissout le soufre, le phosphore, le brome, l'iode, les huiles grasses et les huiles volatiles, la cire, le caoutchouc, la gutta-percha, diverses résines et alcalis. La benzine est très-inflammable; elle brûle avec une flamme fuligineuse. C'est un corps très-stable et qui n'est altéré ni par l'acide sulfurique concentré, ni par les métaux alcalins. Mais l'acide nitrique fumant la dissout aussitôt, sans dégagement de vapeurs nitreuses, pourvu qu'on ait soin d'éviter toute élévation notable de température : ces caractères sont spécifiques.

Examinons les principales réactions de la benzine.

§ 3. — Action de la chaleur et des éléments.

1. *Chaleur.* — La benzine, dirigée à travers un tube rouge, se décompose en partie, avec formation de *phényle*, $C^{24}H^{10}$:

$$2C^{12}H^6 = C^{24}H^{10} + H^2,$$

beau carbure cristallisé qui fond à 70° et bout à 250°. Il se sublime aisément en lamelles brillantes et micacées.

En même temps, la benzine fournit aussi, quoique en moindre proportion, du *chrysène*, $C^{36}H^{12}$, autre carbure cristallisé, qui résulte de la réunion de trois molécules de benzine :

$$3C^{12}H^6 = C^{36}H^{12} + 3H^2.$$

On obtient encore quelques autres carbures plus condensés.

2. *Hydrogène.* — La benzine, exposée à l'action de l'hydrogène naissant, c'est-à-dire de l'acide iodhydrique agissant à 280°, se sature d'hydrogène et se change en *hydrure d'hexylène*, $C^{12}H^{14}$:

$$C^{12}H^6 + 4H^2 = C^{12}H^{14}.$$

3. *Oxygène.* — L'oxygène naissant, fourni par le permanganate de potasse, oxyde lentement la benzine. Dans une liqueur acide, il la change en eau et acide carbonique; en présence d'un alcali, il donne naissance à l'*acide oxalique :*

$$C^{12}H^6 + 12O^2 = 3C^4H^2O^8,$$

c'est-à-dire au même produit fourni par l'acétylène.

Les agents oxydants transforment même la benzine en acide carbonique; mais, chose remarquable, une partie de cet acide peut se combiner avec la benzine elle-même à l'état naissant, de façon à former de l'*acide benzoïque* :

$$C^{12}H^{6} + C^{2}O^{4} = C^{14}H^{6}O^{4},$$

et même de l'*acide phtalique*, $C^{16}H^{6}O^{8}$.

C'est ce qui arrive, par exemple, en opérant avec un mélange d'acide sulfurique et de bioxyde de manganèse.

Enfin l'acide chloreux produit avec la benzine un dérivé de l'acide fumarique, transformable par hydrogénation en *acide succinique*, $C^{8}H^{6}O^{8}$.

4. Par voie indirecte, on peut changer la benzine en divers corps oxygénés, renfermant la même proportion de carbone, tels que :

Le phénol.	$C^{12}H^{6}O^{2}$,
L'oxyphénol et ses isomères, hydroquinon, résorcine.	$C^{12}H^{6}O^{4}$,
Le pyrogallol et ses isomères.	$C^{12}H^{6}O^{6}$.

5. *Chlore.* — Le chlore exerce sur la benzine deux actions fort différentes, suivant les conditions. Sous l'influence de la lumière solaire, il produit un beau chlorure cristallisé :

$$C^{12}H^{6} + 3Cl^{2} = C^{12}H^{6}Cl^{6}.$$

Au contraire si le chlore agit sur la benzine bouillante, en présence d'une petite quantité d'iode, il fournit toute une série de produits substitués, depuis $C^{12}H^{5}Cl$ jusqu'à $C^{12}Cl^{6}$.

Le dernier, c'est-à-dire la benzine perchlorée, est identique avec un composé connu sous le nom de *chlorure de Julin*, et qui se produit dans l'action de la chaleur rouge sur le chloroforme, sur le formène perchloré et sur divers autres composés. C'est un corps cristallisé en belles aiguilles, fusible à 228°, bouillant vers 330°. On l'obtient aussi par synthèse en maintenant à 360°, pendant trente heures, le perchlorure d'acétylène. (V. page 39.)

6. *Brome*, *iode*, *etc.* — Le *brome* attaque la benzine beaucoup plus lentement que le chlore; il forme des composés analogues.

L'*iode* pur n'agit pas sur la benzine, même bouillante. Mais si l'on fait intervenir simultanément l'iode et l'acide iodique, on obtient des produits réguliers de substitution, $C^{12}H^{5}I$, $C^{12}H^{4}I^{2}$, etc.

L'acide hypochloreux et l'acide chloreux s'unissent directement à la benzine, en formant des composés particuliers.

§ 4. — Action de l'acide sulfurique. — Synthèse du phénol.

1. Les hydracides, employés soit à froid, soit à 200°, sont sans action sur la benzine. Au contraire, les acides sulfurique fumant et nitrique fumant donnent lieu directement à des combinaisons remarquables. Enfin, on peut combiner par voie indirecte la benzine, tant à l'acide carbonique qu'à la plupart des autres oxacides. Exposons les combinaisons sulfuriques, carboniques et nitriques de ce carbure d'hydrogène.

2. *Acide sulfurique.*— L'acide sulfurique monohydraté est sans action sur la benzine. Mais l'acide sulfurique fumant dissout ce carbure, en donnant lieu, suivant les conditions et les proportions relatives, aux trois composés suivants :

Le benzinosulfuride.	$2C^{12}H^6 + S^2O^6, H^2O^2 - 2H^2O^2$,
L'acide benzinosulfurique.	$C^{12}H^6 + S^2O^6, H^2O^2 - H^2O^2$,
L'acide benzinodisulfurique..	$C^{12}H^6 + 2(S^2O^6, H^2O^2) - 2H^2O^2$.

Le *benzinosulfuride* est un corps cristallisé, qui ne s'unit ni aux bases, ni aux acides; c'est une substance neutre.

L'*acide benzinosulfurique* est monobasique. On le prépare en dissolvant la benzine à froid dans l'acide sulfurique fumant; on étend d'eau la liqueur, on la sature par le carbonate de chaux, on filtre et on évapore : le benzinosulfate de chaux cristallise. Pour isoler l'acide, on décompose ce sel dissous par une quantité proportionnelle d'acide oxalique et on évapore au bain-marie.

L'acide *benzinodisulfurique* est bibasique. Il se prépare en réitérant l'action de l'acide sulfurique sur le corps précédent.

On voit que dans ces composés, l'acide sulfurique perd une partie de sa capacité de saturation, proportionnelle au nombre d'équivalents du carbure combiné au carbure et à l'eau éliminée : c'est précisément ce qui arrive aussi dans la formation de l'acide éthylsulfurique $C^4H^4(S^2O^6,H^2O^2)$, également monobasique. En même temps, les propriétés de l'acide sulfurique deviennent en quelque sorte latentes; car les benzinosulfates de baryte, de chaux, de plomb, sont solubles comme les éthylsulfates, tandis que les sulfates correspondants sont insolubles.

Toutefois, entre les benzinosulfates et les éthylsulfates, il existe une différence capitale; car l'acide éthylsulfurique est décomposé facilement par l'eau, en formant un hydrate d'éthylène ou alcool,

tandis que l'acide benzinosulfurique est beaucoup plus stable et ne fournit aucun hydrate de benzine.

3. *Synthèse du phénol.* — Cependant si l'on chauffe l'acide benzinosulfurique avec l'hydrate de potasse jusque vers 250° à 300°, il se détruit avec dégagement d'hydrogène et formation, non d'un hydrate, mais d'un oxyde de benzine, $C^{12}H^6O^2$. C'est le *phénol*, qui demeure sous la forme de sel de potasse, $C^{12}H^5KO^2$, mêlé avec un sulfate et un sulfite :

$$2C^{12}H^5KS^2O^6 + 4(KO, HO) = 2C^{12}H^5KO^2 + S^2O^6, 2KO + S^2O^4, 2KO + H^2O^2 + H^2.$$

Le phénol est une sorte d'alcool, qui joue vis-à-vis de la benzine le même rôle que l'alcool méthylique vis-à-vis du formène:

Formène.	C^2H^4.	Benzine.	$C^{12}H^6$.
Alcool méthylique.	$C^2H^4O^2$.	Phénol.	$C^{12}H^6O^2$.

La même réaction peut être exécutée sur l'acide benzinodisulfurique : elle donne naissance à l'oxyphénol et à ses isomères, $C^{12}H^6O^4$.

La formation du phénol et celle de l'alcool, au moyen de la benzine et de l'éthylène respectivement, dans les conditions qui viennent d'être rappelées, sont des faits d'autant plus remarquables que l'acide éthylsulfurique et l'acide benzinosulfurique représentent deux types généraux, auxquels se rapportent la plupart des corps qui résultent de l'union de l'acide sulfurique avec les principes organiques.

§ 5. — Action de l'acide carbonique. — Synthèse de l'acide benzoïque.

1. *Acide carbonique.* — Les combinaisons de l'acide sulfurique et de la benzine sont les types des combinaisons du même carbure avec les acides bibasiques. Voici la liste des composés carboniques en particulier :

1° *Acide benzinocarbonique* ou *acide benzoïque*, $C^{14}H^6O^4$, monobasique :

$$C^{12}H^6 + C^2O^4, H^2O^2 - H^2O^2 = C^{14}H^6O^4.$$

On l'obtient en faisant agir le sodium sur la benzine bromée, en présence de l'acide carbonique :

$$C^{12}H\,Br + C^2O^4 + Na^2 = C^{14}H^5NaO^4 + NaBr.$$

2° *Benzinocarbonide* ou *benzone*, $C^{26}H^{10}O^2$, substance neutre :

$$2C^{12}H^6 + 2(C^2O^4, H^2O^2) - 2H^2O^2 = C^{26}H^{10}O^2.$$

Ce beau corps cristallisé se prépare par la distillation du benzoate de chaux.

3° *Acide benzinodicarbonique* ou *phtalique*, $C^{16}H^6O^8$, bibasique :

$$C^{12}H^6 + 2(C^2O^4, H^2O^2) - 2H^2O^2 = C^{16}H^6O^8.$$

2. La benzine et les acides monobasiques peuvent être également combinés, dans les conditions de l'état naissant : par exemple, l'acide acétique fournit l'*acétobenzone*, lorsqu'on distille l'un de ses sels avec un benzoate :

$$C^4H^4O^4 + C^{12}H^6 - H^2O^2 = C^{16}H^8O^2.$$

§ 6. — **Action de l'acide nitrique.**

1. L'action de l'acide nitrique sur la benzine est extrêmement remarquable à tous les points de vue, soit parce qu'elle est le type de l'action du même acide sur une multitude de carbures d'hydrogène et de substances oxygénées; soit parce que les produits de cette réaction ont donné lieu à de grandes applications industrielles; en effet, ils sont l'origine de la production artificielle des matières colorantes.

En faisant agir à froid la benzine sur l'acide nitrique fumant, il se développe une réaction vive, accompagnée d'un dégagement de chaleur (36,000 calories par équivalent). La benzine, ajoutée peu à peu dans 4 à 5 parties d'acide, se dissout entièrement; si les corps sont purs et convenablement refroidis, il n'y a aucun dégagement de gaz. La dissolution, étant étendue d'eau, laisse séparer une matière huileuse, douée d'une odeur d'amandes amères. C'est la *nitrobenzine* ou *benzine nitrée*, $C^{12}H^5AzO^4$. Voici la réaction :

$$C^{12}H^6 + AzO^5, HO = C^{12}H^5AzO^4 + H^2O^2.$$

2. La nitrobenzine est liquide. Elle cristallise par le froid en aiguilles jaunes, fusibles à + 3°. Elle est plus lourde que l'eau; car sa densité à 15° est égale à 1,186. Elle est jaunâtre, presque insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool, dans l'éther, enfin dans l'acide acétique concentré et dans l'acide sulfurique. La nitrobenzine est toxique. Elle bout à 220°; sa vapeur détone sous l'influence de la température rouge. Ce dernier phénomène est facile à comprendre, puisque la nitrobenzine renferme à la fois des éléments nitriques, *comburants*, et des éléments hydrocarburés, *combustibles*.

3. En réitérant l'action de l'acide nitrique sur la nitrobenzine, on

obtient un autre composé, cristallisé en belles aiguilles, fusible à 85°,5 : c'est la *benzine binitrée*, $C^{12}H^4(AzO^4)^2$, laquelle résulte de la fixation de 2 équivalents d'acide nitrique sur la benzine :

$$C^{12}H^6 + 2(AzO^5, HO) = C^{12}H^4(AzO^4)^2 + 2H^2O^2.$$

4. On a également préparé des composés chloronitrés, bromonitrés, iodonitrés, en faisant agir l'acide nitrique fumant sur les dérivés chlorés, bromés, iodés de la benzine.

§ 7. — Aniline.

1. La nitrobenzine sert d'intermédiaire à la formation de l'aniline, c'est-à-dire à la métamorphose d'un carbure d'hydrogène dans un alcali. C'est l'une des réactions fondamentales de la chimie organique. Voici sur quels principes elle repose :

Sous l'influence de l'hydrogène naissant, l'acide nitrique et l'acide nitreux libres peuvent être transformés en ammoniaque, par suite de la substitution de l'hydrogène à l'oxygène.

La même réaction s'opère avec la benzine nitrée et les corps analogues : l'oxygène, O^4, est changé en eau et remplacé par un volume égal d'hydrogène, H^2, dans le composé,

$$C^{12}H^5AzO^4 + 3H^2 = C^{12}H^7Az + 2H^2O^2.$$

Tout agent capable de fournir de l'hydrogène naissant produit cette réaction.

2. Le corps résultant, c'est-à-dire l'aniline, dérive en définitive de la benzine, par la substitution de l'ammoniaque à un volume égal d'hydrogène dans le carbure :

Benzine. . . . . $C^{12}H^4(H^2)$, Aniline. . . . . $C^{12}H^4(AzH^3)$.

L'aniline se produit, conformément à ces relations, par la réaction directe de l'ammoniaque sur la benzine à la température rouge, mais seulement en très-petite quantité.

3. *Préparation.* — Le procédé auquel on a recours aujourd'hui dans l'industrie consiste à décomposer un acide faible, tel que l'acide acétique, par le fer métallique, en présence de la nitrobenzine. A cet effet, on introduit dans une cornue tubulée un mélange d'acide acétique et de nitrobenzine, puis la limaille de fer. Une réaction tumultueuse se déclare d'elle-même, au bout de quelques minutes, et

une certaine quantité d'aniline distille. On cohobe, lorsque la réaction s'est calmée, et l'on distille en chauffant modérément. Il passe dans le récipient un mélange d'eau et d'aniline.

4. *Propriétés.* — L'aniline se présente sous la forme d'un liquide huileux, incolore, doué d'une odeur propre, vineuse et désagréable. Sa densité est à peu près la même que celle de l'eau, vers 12°; elle est moindre au-dessus de cette température, mais plus grande au-dessous, parce qu'elle est plus dilatable. Elle bout à 185°. Elle est peu soluble dans l'eau (dans 31 p^{es} à 22°), miscible avec l'alcool, l'éther, etc.

5. L'aniline se combine immédiatement avec les acides et forme des sels cristallisés, analogues aux sels ammoniacaux :

Chlorhydrate d'aniline.	$C^{12}H^7Az, HCl$,
Acétate d'aniline.	$C^{12}H^7Az, C^4H^4O^4$,
Sulfate d'aniline..	$(C^{12}H^7Az)^2, S^2O^6, H^2O^2$.

Elle forme des dérivés chlorés, nitrés, etc., doués comme l'aniline de propriétés alcalines.

6. Traitée par l'acide iodhydrique à 280°, elle reproduit la benzine et l'ammoniaque :

$$C^{12}H^7Az + H^2 = C^{12}H^6 + AzH^3.$$

7. L'aniline est employée comme matière première dans la fabrication des matières colorantes artificielles. On reviendra tout à l'heure sur ce point. Citons seulement les colorations suivantes, lesquelles sont souvent employées pour caractériser l'aniline, et par suite la nitrobenzine et la benzine elle-même : En faisant agir le chlorure de chaux sur l'aniline pure, ou sur l'aniline dissoute dans une eau très-légèrement alcaline, on développe une magnifique coloration bleue. Cette coloration s'obtient dans toute sa pureté, en agitant ensuite la liqueur avec l'éther, qui se charge de divers principes bruns ou violacés. Mais la couleur bleue est fugitive; bientôt elle tourne au noir, puis au gris sale. — On obtient encore une belle coloration bleue, en traitant à froid l'aniline par le bichromate de potasse en poudre avec addition d'acide sulfurique concentré.

§ 8. — **Toluène** : $C^{14}H^8$ ou $C^{12}H^4(C^2H^4)$.

1. *Formation par synthèse.* — Le toluène se forme par la réaction de la benzine naissante sur le formène naissant :

$$C^{12}H^6 + C^2H^4 = C^{14}H^8 + H^2.$$

1° On exécute cette réaction par divers artifices, par exemple en distillant ensemble un mélange de benzoate et d'acétate;

2° En traitant par le sodium un mélange de formène iodé (éther méthyliodhydrique) et de benzine bromée :

$$C^{12}H^5Br + C^2H^3I + Na^2 = C^{14}H^8 + NaI + NaBr.$$

3° On peut aussi obtenir le toluène en décomposant par la chaleur rouge un mélange de styrolène et d'hydrogène :

$$2C^{16}H^8 + H^2 = 2C^{14}H^8 + C^4H^2.$$

Cette réaction est fort importante, attendu qu'elle permet de former le toluène de toutes pièces, par de simples métamorphoses pyrogénées, le styrolène dérivant immédiatement de l'acétylène (p. 46), et celui-ci des éléments.

2. *Formation par analyse.* — Le toluène se forme encore :

1° Dans la réaction ménagée de l'hydrogène naissant (acide iodhydrique à 280°) sur les corps de la série benzoïque, tels que l'essence d'amandes amères, $C^{14}H^6O^2$, l'acide benzoïque, $C^{14}H^6O^4$, la toluidine, $C^{14}H^9Az$, etc.

2° Il prend naissance par le dédoublement régulier de l'acide toluique sous l'influence d'un alcali :

$$C^{16}H^8O^4 = C^{14}H^8 + C^2O^4.$$

3° Enfin on a signalé plus haut (p. 96) la préparation du toluène au moyen du goudron de houille.

3. *Propriétés.*— Le toluène est un liquide mobile, très-réfringent, doué d'une odeur analogue à la benzine mais plus pénétrante. Sa densité à 15° est 0,856. Il bout à 110°. Ses réactions générales sont les mêmes que celles de la benzine. Traçons-en le résumé.

4. *Action de la chaleur.* — Le toluène, dirigé dans un tube rouge de feu, se décompose en perdant de l'hydrogène et forme des carbures plus condensés, tels que le *tolyle*, $C^{28}H^{14}$, carbure cristallisé, analogue au phényle :

$$2C^{14}H^8 = C^{28}H^{14} + H^2;$$

et surtout l'*anthracène*, $C^{28}H^{10}$, autre carbure cristallisé sur lequel nous reviendrons :

$$2C^{14}H^8 = C^{28}H^{10} + 3H^2.$$

Ce n'est pas tout : une autre portion de toluène régénère de la *benzine*, avec production complémentaire d'acétylène,

$$2C^{14}H^8 = 2C^{12}H^6 + C^4H^2 + H^2,$$

mais ce dernier carbure s'unit à mesure et presque en totalité avec une partie de la benzine, pour former de la *naphtaline* :

$$C^{12}H^6 + 2C^4H^2 = C^{20}H^8 + H^2.$$

En résumé il se forme donc beaucoup de benzine et de naphtaline :

$$4C^{14}H^8 = 3C^{12}H^6 + C^{20}H^8 + 5H^2.$$

5. *Hydrogène.*— Le toluène, chauffé à 280° avec une grande quantité d'acide iodhydrique, se change en carbure saturé, c'est-à-dire en *hydrure d'heptylène*, $C^{14}H^{16}$:

$$C^{14}H^8 + 4H^2 = C^{14}H^{16}.$$

6. *Oxygène.* — Le toluène, traité par les agents oxydants, se change lentement en *acide benzoïque :*

$$C^{14}H^8 + 3O^2 = C^{14}H^6O^4 + H^2O^2.$$

La réaction se produit à froid sous l'influence du permanganate de potasse; ou bien encore à l'ébullition, sous l'influence du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique étendu de 1 1/2 partie d'eau, l'acide sulfurique et le bichromate étant employés dans les proportions convenables pour former de l'alun de chrome.

7. On peut encore, par des méthodes indirectes, obtenir avec le toluène les composés oxygénés suivants :

Alcool benzylique et phénols crésyliques.	$C^{14}H^8O^2$,
Aldéhyde benzoïque.	$C^{14}H^6O^2$,
Acide benzoïque.	$C^{14}H^6O^4$,
Acides oxybenzoïque, salicylique. . . . . — paraoxybenzoïque.	$C^{14}H^6O^6$,
Acide dioxybenzoïque.	$C^{14}H^6O^8$,
Acide gallique	$C^{14}H^6O^{10}$.

Les dérivés chlorés et sulfuriques du toluène servent d'intermédiaires à ces formations.

§ 9. — Action du chlore sur le toluène. — Corps isomères.

1. *Chlore.* — Le chlore et le toluène donnent lieu à des effets très-remarquables, et qui diffèrent suivant les circonstances :

1° A froid, et avec le concours de la lumière solaire, on obtient

un chlorure de toluène, $C^{14}H^8Cl^6$, cristallisé et des produits ultérieurs de substitution.

2° A froid. et en présence d'un peu d'iode, on obtient des toluènes chlorés, $C^{14}H^7Cl$, bouillant à 160°; $C^{14}H^6Cl^2$, bouillant vers 196°; semblables aux dérivés chlorés de la benzine, très-stables et indécomposables comme ces derniers par la potasse et par les sels.

3° En opérant à la température d'ébullition du toluène, sans iode, on obtient également des toluènes chlorés, $C^{14}H^7Cl$, $C^{14}H^6Cl^2$, etc. Mais ces composés ne sont pas identiques à ceux que fournit la réaction précédente. Ils sont un peu moins volatils, et ils se distinguent surtout parce qu'ils perdent facilement leur chlore par voie de double décomposition.

2. Par exemple, le toluène chloré, $C^{14}H^7Cl$, obtenu par cette méthode bout à 183°; c'est un véritable éther chlorhydrique, $C^{14}H^6(HCl)$, analogue au formène chloré : on le désigne aussi sous le nom d'*éther benzylchlorhydrique*. Chauffé avec une solution alcoolique d'acétate de potasse, il produit du chlorure de potassium et un *éther benzylacétique* :

$$C^{14}H^6(HCl) + C^4H^3KO^4 + C^{14}H^6(C^4H^4O^4) + KCl.$$

Ce nouvel éther, traité par la potasse, fournit de l'*alcool benzylique*, $C^{14}H^6(H^2O^2)$, et de l'acétate de potasse :

$$C^{14}H^6(C^4H^4O^4) + KO, HO = C^{14}H^6(H^2O^2) + C^4H^3KO^4.$$

3. De même, le toluène bichloré préparé à chaud est un mélange de trois isomères; l'un bout vers 207° et se tranforme aisément en *aldéhyde benzylique*, c'est-à-dire en essence d'amandes amères, par la réaction de l'oxyde de mercure :

$$C^{14}H^6Cl^2 + 2HgO = C^{14}H^6O^2 + 2HgCl.$$

L'essence d'amandes amères, traitée par le perchlorure de phosphore, reproduit le dernier composé chloré à l'état pur.

4. Le toluène trichloré, préparé à chaud, est également un mélange de quatre isomères, dont l'un est décomposé comme le formène trichloré par les alcalis; il donne ainsi naissance au *benzoate* de potasse :

$$C^{14}H^5Cl^3 + 4(KO, HO) = C^{14}H^5KO^4 + 3KCl + 2H^2O^2.$$

Cet isomère peut être obtenu isolément au moyen du perchlorure de phosphore et de l'acide benzoïque (ou plutôt de l'oxychlorure benzoïque) : il bout à 224°.

5. Enfin il existe cinq toluènes quadrichlorés isomères, dont l'un est changé par les alcalis en acide *salicylique*, $C^{14}H^6O^6$.

6. En résumé il existe deux séries isomériques de dérivés chlorés du toluène, les uns analogues à la benzine chlorée, les autres comparables aux formènes chlorés : on voit toute la fécondité des réactions auxquelles se prêtent les derniers composés. On concevra aisément les causes de cette isomérie, si l'on fait attention que le toluène résulte de l'association de deux carbures : le formène et la benzine. Admettons que les restes de ces deux carbures restent jusqu'à un certain point distincts dans le composé, au même titre que les restes d'un alcool et d'un acide dans un éther, par exemple, il en résulte la possibilité de substituer le chlore à l'hydrogène :

1° Dans le résidu de la benzine, ce qui fournira des dérivés comparables aux benzines chlorées :

$$C^{12}H^4(C^2H^4) \; . \; . \; . \; C^{12}H^3Cl(C^2H^4) \; . \; . \; . \; C^{12}H^2Cl^2(C^2H^4).$$

2° Dans le résidu du formène, ce qui fournira des dérivés comparables aux formènes chlorés :

$$C^{12}H^4(C^2H^4). \; . \; C^{12}H^4(C^2H^3Cl). \; . \; C^{12}H^4(C^2H^2Cl^2). \; . \; C^{12}H^4(C^2HCl^3). \; . \; C^{12}H^4(C^2Cl^4).$$

3° On pourra même réaliser des corps mixtes, en opérant les substitutions dans les deux résidus à la fois :

$$C^{12}H^3Cl(C^2H^3Cl). \; . \; C^{12}H^2Cl^2(C^2H^3Cl). \; . \; C^{12}H^3Cl(C^2H^2Cl^2). \text{ etc.}$$

L'énumération des corps isomères qui résultent de ces diverses réactions est facile à établir.

Ce sont là des faits d'autant plus importants qu'ils se retrouvent dans l'étude de beaucoup d'autres carbures d'hydrogène.

§ 10. — Action des acides sur le toluène.

1. *Acide sulfurique.* — L'acide sulfurique fumant forme avec le toluène des dérivés semblables à ceux de la benzine, mais sur lesquels nous n'insisterons pas.

L'acide carbonique se combine également au toluène, dans les circonstances signalées pour la benzine.

2. L'acide nitrique fumant dissout le toluène en formant, suivant la durée de la réaction, du *toluène mononitré*, $C^{14}H^7(AzO^4)$, ou du *toluène binitré*, $C^{14}H^6(AzO^4)^2$.

Le *toluène mononitré* est cristallisé, lorsqu'il est absolument pur. En général, il se présente sous la forme liquide, parce qu'il est mélangé avec un corps liquide, *isomère*. Il bout à 230° et possède une odeur marquée d'amandes amères. L'hydrogène naissant le change en un alcali, la *toluidine*, $C^{14}H^9Az$, dans les mêmes conditions où la nitrobenzine se transforme en aniline.

3. La toluidine est un alcali volatil et cristallisable. Elle fond à 45° et bout à 206°. Elle ne fournit pas de coloration bleue par le chlorure de chaux.

Le toluène nitré liquide fournit un alcali isomère, la *pseudotoluidine*, également liquide.

§ 11. — Matières colorantes artificielles.

1. Les mélanges d'aniline et de toluidine jouent un rôle capital dans la fabrication des matières colorantes artificielles. En effet, la *rosaniline*, la plus importante de ces matières, résulte de l'union de deux molécules de toluidine et d'une molécule d'aniline, avec perte d'hydrogène :

$$C^{12}H^7Az + 2C^{14}H^9Az + 3O^2 = C^{40}H^{21}Az^3O^2 + 2H^2O^2.$$

Cette réunion s'opère lorsqu'on soumet le mélange des deux alcalis à la plupart des actions oxydantes.

2. Dans l'industrie, on exécute l'oxydation au moyen de l'acide arsénique, lequel se change en acide arsénieux. On opère avec 10 parties des alcalis mélangés, et 17 parties d'une solution renfermant 72 p. 100 d'acide arsénique anhydre. Le tout est chauffé vers 190 à 200°, pendant 8 à 10 heures. On chasse alors l'excès d'aniline non combinée, au moyen d'un courant de vapeur d'eau; on délaye dans l'eau la masse restée dans la cornue, et on la fait bouillir avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique; ce qui change la rosaniline en chlorhydrate de cette base. On ajoute au liquide du sel marin, afin de former une solution concentrée de ce sel, solution dans laquelle le chlorhydrate de rosaniline est insoluble. Il se sépare et on l'isole; on le lave avec de petites quantités d'eau, puis on le fait cristalliser dans une quantité suffisante d'eau bouillante. Il se dépose enfin sous la forme de beaux cristaux brillants, doués des reflets des ailes des cantharides.

3. La rosaniline elle-même s'obtient en traitant la solution bouillante de son chlorhydrate par une solution alcaline bouillante : par

refroidissement, la rosaniline se sépare en cristaux. La rosaniline pure est incolore, mais ses sels sont verts et doués de reflets métalliques; leur poudre est rouge; ils se dissolvent aisément dans l'alcool, avec production d'une magnifique liqueur d'un rouge rosé. Cette liqueur peut être étendue d'eau sans être précipitée. Si l'on y introduit de la soie ou de la laine en fils ou en tissus, ceux-ci se teignent d'une belle nuance rouge.

La rosaniline, traitée par l'hydrogène naissant, se change en une autre base dont les sels sont incolores, la *leucaniline*.

4. La rosaniline est le type d'un grand nombre de matières colorantes de diverses nuances, formées par oxydation aux dépens de l'aniline et des bases congénères : nous citerons seulement :

Le *violet de Paris*, obtenu en oxydant la méthylaniline ou l'éthylaniline;

Le *vert d'aniline*, obtenu par la réaction de l'aldéhyde sur la rosaniline;

Le *noir d'aniline*, substance presque indélébile produite avec le concours d'un acide, du chlorate de potasse et d'un sel de cuivre, etc.

5. Le *bleu d'aniline*, ou *rosaniline triphénylique*, mérite quelques lignes, à cause de la théorie de sa formation. En effet, la rosaniline, traitée par l'aniline à 190°, est attaquée, avec dégagement d'ammoniaque et substitution d'aniline à l'ammoniaque :

$$C^{40}H^{12}(AzH^3)^3O^2 + 3C^{12}H^7Az = C^{40}H^{12}(C^{12}H^7Az)^3O^2 + 3AzH^3.$$

Suivant que la substitution a lieu entre 1, 2 ou 3 molécules d'aniline et d'ammoniaque, on obtient des matières colorantes violet rouge, violet bleu ou bleu pur. — Ce sont encore là les types de tout un groupe de matières colorantes, secondaires en quelque sorte, car elles dérivent de la rosaniline (et des composés analogues) par la substitution de diverses bases hydrogénées à l'ammoniaque.

§ 12. — Autres carbures benzéniques.

1. Au moyen de la benzine, on obtient la série des carbures homologues, par l'union successive de 1, 2, 3, 4 molécules de formène. C'est ainsi que nous avons formé d'abord le toluène ou méthylbenzine :

$$C^{12}H^6 + C^2H^4 - H^2 = C^{12}H^4(C^2H^4).$$

Le *xylène* ou *diméthylbenzine* peut être obtenu de la même manière au moyen du toluène :

$$C^{14}H^8 + C^2H^4 - H^2 = C^{14}H^6(C^2H^4).$$

Il suffit de faire réagir les deux carbures naissants; par exemple on traite par le sodium un mélange de formène iodé et de toluène bromé :

$$C^{14}H^7Br + C^2H^3I + Na^2 = C^{14}H^6(C^2H^4) + NaI + NaBr.$$

Le xylène bout à 139°. Sa densité à 15° est 0,831. Ses réactions sont semblables à celles du toluène. Mais par l'oxydation il fournit successivement deux acides, l'un monobasique et analogue à l'acide benzoïque; c'est l'*acide toluique*, $C^{16}H^8O^4$:

$$C^{16}H^{10} + 3O^2 = C^{16}H^8O^4 + H^2O^2;$$

l'autre bibasique; c'est l'acide *téréphtalique*, $C^{16}H^6O^8$, remarquable par sa grande insolubilité dans les divers liquides :

$$C^{16}H^{10} + 6O^2 = C^{16}H^6O^8 + 2H^2O^2.$$

2. Le xylène et le formène naissants engendrent le cumolène, ou *triméthylbenzine :*

$$C^{16}H^{10} + C^2H^4 - H^2 = C^{16}H^8(C^2H^4).$$

On procède, comme plus haut, avec les dérivés bromés et iodés des deux carbures. Le cumolène bout vers 166°; sa densité à 15° est 0,875. — Ses propriétés et ses dérivés sont semblables à ceux des autres carbures benzéniques.

3. En s'unissant avec le formène naissant, le cumolène engendre la *tétraméthylbenzine* ou *cymène*, qui bout vers 180°.

Tels sont les carbures homologues de la benzine, c'est-à-dire les *carbures méthylbenzéniques*.

4. Ce n'est pas tout, on peut obtenir plusieurs séries parallèles de corps isomères. Tels sont les *carbures éthylbenzéniques*, formés par l'union de la benzine et de l'hydrure d'éthylène naissant, soit par exemple *l'éthylbenzine*

$$C^{12}H^6 + C^4H^6 - H^2 = C^{12}H^4(C^4H^6).$$

On obtient l'éthylbenzine en faisant agir le sodium sur un mélange d'éther bromhydrique, C^4H^5Br, et de benzine bromée. L'éthylbenzine bout vers 139°; ses propriétés sont pareilles, mais non identiques, avec celle du xylène ou diméthylbenzine. Elle peut former une *diéthylbenzine*, etc. — En lui enlevant de l'hydrogène par la chaleur rouge, ou autrement, on obtient le *styrolène*, $C^{16}H^8$.

On forme aussi par des procédés semblables la *méthyléthylbenzine*, $C^{12}H^4(C^4H^4[C^2H^4])$, la *propylbenzine*, $C^{12}H^4(C^6H^8)$, carbures isomères avec la triméthylbenzine, etc.

5. Ce n'est pas tout encore : on obtient de nouvelles classes de dérivés isomériques de la benzine, et spécialement de carbures d'hydrogène, toutes les fois qu'on opère sur la benzine deux ou trois réactions successives. Ces isoméries sont une conséquence de la constitution complexe de la benzine. La benzine en effet dérive de trois molécules d'un carbure plus simple, l'acétylène, assemblées en une seule : $C^4H^2.C^4H^2.C^4H^2$. Une réaction unique, appliquée à la benzine, ne donnera lieu qu'à un seul dérivé (si l'on admet que les trois molécules du carbure générateur, l'acétylène, sont absolument symétriques).

Mais deux réactions successives peuvent attaquer : soit la même molécule d'acétylène dans la benzine, soit deux molécules différentes; et ces dernières peuvent être juxtaposées, ou séparées l'une de l'autre par la troisième molécule : de là trois corps isomères, qui ont été observés en effet dans un grand nombre de réactions. Le nombre en serait plus grand, si les trois molécules d'acétylène n'étaient pas regardées comme symétriques, mais ne nous arrêtons pas à cette supposition.

Trois réactions successives donneront lieu à une multitude de métamères, selon qu'elles porteront toutes trois sur le même carbure, ou deux sur un carbure et une sur un carbure voisin ou séparé du premier, ou chacune sur un carbure distinct. Comme exemple de ce dernier cas, je citerai le méthylacétylène triplé ou *triallylène*, autrement dit *mésitylène*, $[C^2H^2(C^4H^2)]^3$, isomère avec la triméthylbenzine. On le forme en deshydratant l'acétone par l'acide sulfurique :

$$C^6H^6O^2 - H^2O^2 = C^6H^4$$
$$3C^6H^4 = C^{18}H^{12}.$$

Ce carbure fait partie du goudron de houille.

Si nous avons insisté sur ces théories subtiles, c'est à cause du rôle important qu'elles jouent dans la fabrication des matières colorantes artificielles, dans les réactions pyrogénées et dans la synthèse des principes immédiats naturels.

6. En général, tous les carbures $C^{2n}H^{2n+2}$, et même tous les carbures d'hydrogène, quelle que soit la série à laquelle ils appartiennent, $C^{2n}H^{2m}$, peuvent être substitués à l'hydrogène de la benzine, suivant des lois analogues à celles qui viennent d'être exposées; et ils donnent naissance à de nouveaux carbures complexes :

$$C^{12}H^4(C^{2n}H^{2m}).$$

Tels sont :

Les carbures formés par substitution éthylénique :

Le styrolène.. . . . . $C^{12}H^4(C^4H^4)$;

les carbures formés par double substitution acétylénique :

Le phénylacétylène. . . . . $C^{12}H^4(C^4H^2)$,
La naphtaline. . . . . $C^{12}H^4(C^4H^2[C^4H^2])$;

les carbures formés par substitution styrolénique :

L'hydrure d'anthracène. . . . . . $C^{12}H^4(C^{16}H^8)$;

les carbures formés par substitution benzénique :

Le phényle. . . . . $C^{12}H^4(C^{12}H^6)$,

et une foule d'autres carbures pyrogénés.

Nous allons retrouver ces corps dans le chapitre suivant.

CHAPITRE SEPTIÈME

SÉRIE POLYACÉTYLÉNIQUE.

§ 1. — **Série polyacétylénique.**

Sous le nom de série polyacétylénique nous comprenons les carbures formés par la réunion de plusieurs molécules d'acétylène, c'est-à-dire les polymères de l'acétylène : tels que la benzine, le styrolène, l'hydrure de naphtaline, etc.; et leurs dérivés, c'est-à-dire la naphtaline, l'anthracène, etc. Ces carbures peuvent être tous formés par des synthèses régulières, directes, opérées successivement à partir de l'acétylène et de la benzine, sous l'influence de la chaleur : nous exposerons ces synthèses en parlant de chaque carbure en particulier. Rappelons d'abord la liste de ces polymères :

Le *diacétylène* . . . . $(C^4H^2)^2$ ou C^8H^4

est un carbure très-volatil et très-altérable, qui prend naissance par l'action de la chaleur sur l'acétylène : il a été plutôt entrevu qu'étudié.

Le *triacétylène* ou *benzine*. . . . . $(C^4H^2)^3$ ou $C^{12}H^6$,

a été étudié avec développement dans le chapitre précédent,

Le *tétracétylène* ou *styrolène*. . . . . $(C^4H^2)^4$ ou $C^{16}H^8$,
Le *pentacétylène* ou *hydrure de naphtaline*. . . . . . $(C^4H^2)^5$ ou $C^{20}H^{10}$,
et son dérivé la *naphtaline*. . . . . $C^{20}H^8$;

etc., etc., vont être passés maintenant en revue,

§ 2. — **Styrolène** : $C^{16}H^8$ ou $C^4H^2(C^{12}H^6)$.

1. *Synthèse.* — 1° Le styrolène se forme par la condensation de l'acétylène libre sous l'influence de la chaleur; par exemple, lorsqu'on chauffe ce carbure dans une cloche courbe. Mais la réunion

des 4 molécules qui constituent le styrolène n'a pas lieu du premier coup. La benzine ou triacétylène prend d'abord naissance, et c'est sa combinaison ultérieure avec l'acétylène qui engendre le styrolène :

$$C^4H^2 + C^{12}H^6 = C^{16}H^8.$$

2° L'éthylène et la benzine, dirigés à travers un tube rouge, forment aussi du styrolène :

$$C^4H^4 + C^{12}H^6 = C^{16}H^8 + H^2.$$

2. *Formation par analyse.* — 1° On obtient le styrolène par l'action de la chaleur rouge sur l'éthylbenzine

$$C^{12}H^4(C^4H^6) = C^{12}H^4(C^4H^4) + H^2;$$

2° ou bien en décomposant par un alcali l'éther bromhydrique, qui dérive de ce même carbure

$$C^{12}H^4(C^4H^5Br) + NaO, HO = C^{12}H^4(C^4H^4) + NaBr.$$

3° Le styrolène prend naissance au rouge, non seulement par la réaction de la benzine libre sur l'acétylène libre, mais aussi dans toutes les circonstances où ces deux carbures peuvent se produire, à la suite de quelque transformation. La production du styrolène doit donc être aussi générale que celle de la benzine et de l'acétylène. C'est pourquoi le styrolène doit se rencontrer (et il se rencontre en effet) dans tous les carbures formés à la température rouge; il fait partie du goudron de houille et des produits de la distillation sèche de divers baumes et résines.

4° Le styrolène se forme plus régulièrement par la distillation du sel calcaire de l'acide cinnamique, $C^{18}H^8O^4$,

$$C^{18}H^8O^4 = C^{16}H^8 + C^2O^4.$$

5° Par l'action de la chaleur rouge sur l'essence de cannelles, c'est-à-dire de l'aldéhyde cinnamique :

$$C^{18}H^8O^2 = C^{16}H^8 + C^2O^2.$$

6° Enfin, le styrolène préexiste dans le styrax liquide, substance végétale fournie par le *liquidambar oriental.*

3. *Préparation.* — On le prépare : 1° en distillant le styrax avec de l'eau, agitant le produit avec une solution alcaline, et rectifiant avec rapidité le carbure qui surnage;

2° En faisant passer lentement à travers un tube rouge un mélange d'éthylène et de vapeur de benzine. On rectifie le produit, en recueillant ce qui passe jusqu'à 250°. On redistille, en mettant à part ce qui passe de 130 à 160°, et l'on distille une dernière fois vers 145°;

3° On peut encore distiller l'acide cinnamique avec 2 fois son poids de chaux vive, etc.

4. *Propriétés.* — Le styrolène est un liquide très-réfringent, doué d'une odeur forte et aromatique; sa densité est 0,924. Il bout à 145°,5. Le carbure extrait du styrax possède le pouvoir rotatoire, propriété qui manque au carbure pyrogéné.

5. *Polymères.* — Le styrolène se distingue de la benzine par son extrême tendance à être changé en carbures polymères, lorsqu'on le conserve dans des flacons transparents. Il arrive presque toujours qu'il se transforme spontanément, et dès la température ordinaire, au bout de quelques mois ou de quelques années, en une masse incolore, transparente, résineuse et presque solide : c'est le *métastyrolène.* Le même corps se forme rapidement lorsque le styrolène est soumis à une ébullition prolongée, ou à une température de 200°. Cependant le métastyrolène, chauffé rapidement vers 320°, distille en régénérant du styrolène, par une métamorphose inverse.

On obtient des polymères doués de propriétés différentes, lorsque le styrolène est mis en contact, soit avec l'acide sulfurique concentré, soit avec l'iode : il se produit presque aussitôt un vif dégagement de chaleur, et le carbure est changé en un corps résineux. Ce polymère peut être distillé sans reproduire le styrolène.

Voici les principales réactions du styrolène :

6. *Chaleur.* — 1° La chaleur le change vers 150 à 200° en métastyrolène, comme il vient d'être dit; puis elle régénère le carbure primitif : double changement qui rappelle ceux que le soufre et le phosphore éprouvent sous l'influence de la chaleur.

2° Dirigé à travers un tube rouge, le styrolène se décompose en partie en phénylacétylène et hydrogène :

$$C^{16}H^8 = C^{16}H^6 + H^2.$$

Le *phénylacétylène* est un carbure liquide, qui bout vers 140°; il est analogue à l'acétylène par ses réactions, spécialement sur les sels cuivreux et argentiques. On peut le préparer plus aisément par l'action de la potasse alcoolique sur le bromure de styrolène.

3° Cependant une portion plus considérable du styrolène chauffé au rouge se transforme en benzine et acétylène :

$$C^{16}H^8 = C^{12}H^6 + C^4H^2;$$

mais le changement n'est pas complet, parce que la benzine et l'acétylène ont la propriété de se combiner pour régénérer l'acétylène. Il y a là deux phénomènes inverses, qui se limitent réciproquement.

4° Enfin, une autre portion du styrolène fournit des carbures polymériques, plus condensés et goudronneux.

7. *Hydrogène.* — 1° Le styrolène et l'hydrogène libre, chauffés au rouge sombre, dans un tube scellé, reproduisent de la benzine et de l'éthylène :

$$C^{16}H^8 + H^2 = C^{12}H^6 + C^4H^4,$$

réaction également inverse de l'une de celles qui engendrent le styrolène, et par conséquent limitée.

2° L'hydrogène naissant, spécialement celui qui dérive de l'acide iodhydrique à 280°, produit des réactions remarquables.

En proportion ménagée, il change le styrolène en un *hydrure*, $C^{16}H^{10}$, identique avec l'éthylbenzine :

$$C^{16}H^8 + H^2 = C^{16}H^{10}.$$

3° En même temps, une portion du carbure se dédouble en benzine et hydrure d'éthylène :

$$C^{16}H^8 + 2H^2 = C^{12}H^6 + C^4H^6.$$

4° Avec l'acide iodhydrique en grand excès, on obtient les carbures saturés, c'est-à-dire l'hydrure d'octylène, $C^{16}H^{18}$, d'une part; d'autre part les hydrures d'hexylène, $C^{12}H^{14}$, et d'éthylène, C^4H^6, ces derniers formés par dédoublement.

Toutes ces réactions attestent la constitution complexe du styrolène.

8. La formation de l'hydrure de styrolène, formé par le carbure et l'hydrogène unis à volumes gazeux égaux, marque la limite de la saturation relative de ce même carbure par les divers corps simples et composés. C'est ce que montre le tableau suivant :

Hydrure de styrolène.	$C^{16}H^8(H^2)$	
Chlorure de styrolène.	$C^{16}H^8(Cl^2)$	
Bromure.	$C^{16}H^8(Br^2)$	
Iodure.	$C^{16}H^8(I^2)$	
Chlorhydrate.	$C^{16}H^8(HCl)$	et éther chlorhydrique isomère,
Hydrate.	$C^{16}H^8(H^2O^2)$	et alcool styrolénique isomère.

9. *Oxygène.* — Le styrolène oxydé, soit par l'acide chromique, soit

par le permanganate de potasse, forme de l'*acide benzoïque*, $C^{14}H^6O^4$.

$$C^{16}H^8 + 5O^2 = C^{14}H^6O^4 + C^2O^4 + H^2O^2.$$

10. *Corps halogènes.* — Le chlore et le brome donnent naissance d'abord à un *chlorure* et à un *bromure* cristallisés, dont la formule a été signalée.

L'iode libre change le styrolène en polymères. Cependant on peut obtenir un *iodure* cristallisé, en agitant le styrolène avec une solution concentrée d'iode dans l'iodure de potassium, puis en étendant d'eau la liqueur. C'est un corps peu stable, qui se change spontanément en iode et polymère résineux, au bout d'une heure ou deux. Sa formation est caractéristique du styrolène.

§ 3. — **Naphtaline** : $C^{20}H^8$ ou $C^4H^2(C^4H^2[C^{12}H^4])$.

1. *Formation.* — La naphtaline, ou *diacétylophénylène*, se forme au rouge :

1° Par la réaction directe du styrolène sur l'acétylène :

$$C^4H^2 + C^{16}H^8 = C^{20}H^8 + H^2,$$

ou sur l'éthylène :

$$C^4H^4 + C^{16}H^8 = C^{20}H^8 + 2H^2.$$

2° Elle prend aussi naissance dans la réaction directe de la benzine sur l'éthylène :

$$2C^4H^4 + C^{12}H^6 = C^{20}H^8 + 3H^2,$$

réaction qui est une conséquence de la précédente, puisque la benzine et l'éthylène forment d'abord du styrolène.

3° De même l'acétylène seul, par sa condensation, fournit une certaine quantité de naphtaline; ce qui s'explique par la formation préalable de la benzine.

Dans ces diverses circonstances, la formation de la naphtaline est accompagnée par celle de l'*hydrure de naphtaline* ou *pentacétylène*, $C^{20}H^{10}$, carbure liquide, volatil vers 205°, et qui a la propriété de se séparer au rouge en naphtaline et hydrogène :

$$C^{20}H^{10} = C^{20}H^8 + H^2.$$

4° En général, la naphtaline prend naissance aux dépens de presque tous les corps hydrocarburés exposés à la température rouge,

parce que tous les corps hydrocarbonés fournissent dans cette condition de l'acétylène et consécutivement de la benzine. Ces trois formations : acétylène, benzine, naphtaline, sont corrélatives. Soit, par exemple, le formène; dirigé dans un tube rouge, il fournit :

Acétylène.	$2C^2H^4 = C^4H^2 + 3H^2$,
Benzine.	$3C^4H^2 = C^{12}H^6$,
Naphtaline.	$C^{12}H^6 + 2C^4H^2 = C^{20}H^8 + H^2$.

De même l'éthylène, par la chaîne semblable des réactions suivantes :

Acétylène.	$C^4H^4 = C^4H^2 + H^2$,
Benzine.	$3C^4H^2 = C^{12}H^6$,
Styrolène.	$C^{12}H^6 + C^4H^2 = C^{16}H^8$,
Naphtaline.	$C^{16}H^8 + C^4H^2 = C^{20}H^8 + H^2$.

2. *Préparation.* — On extrait la naphtaline du goudron de houille, qui en renferme une grande quantité. En distillant ce goudron, il passe entre 200 et 300° des huiles lourdes, lesquelles se prennent en une masse cristalline. On l'exprime ; on la redistille, et l'on termine la purification en sublimant la naphtaline dans une marmite de fer, fermée à sa partie supérieure par une feuille de papier buvard, collée sur le pourtour et surmontée d'un grand cylindre ou d'un grand cône de carton. On chauffe doucement le fond de la marmite sur un bain de sable. Les vapeurs de naphtaline filtrent à travers le papier buvard, qui retient les carbures huileux, et elles se condensent dans le chapeau en magnifiques lamelles cristallisées, d'un éclat argentin.

3. *Propriétés.* — La naphtaline se présente en minces tables rhomboïdales. Elle fond à 79° et bout à 218°. Sa densité à l'état solide est plus grande que celle de l'eau ; mais par la fusion, elle surnage. Insoluble dans l'eau, à laquelle elle communique pourtant son odeur, elle se dissout aisément dans l'alcool bouillant et surtout dans l'éther.

La solution alcoolique de naphtaline précipite une solution d'acide picrique dans l'alcool, en formant de belles aiguilles jaunes :

$$C^{20}H^8, C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2,$$

ce qui est une réaction caractéristique.

On emploie la naphtaline pour écarter les insectes des pelleteries. On l'a également appliquée à la fabrication des matières colorantes, mais jusqu'ici avec peu de succès.

Passons en revue les réactions de la naphtaline.

4. *Chaleur.* — La naphtaline résiste extrêmement à l'action de la

chaleur. Cependant sa vapeur, dirigée à travers un tube rouge, éprouve une décomposition partielle avec formation d'un carbure solide et résineux, le *dinaphtyle*, $C^{40}H^{14}$:

$$2C^{20}H^{8} = C^{40}H^{14} + H^{2}.$$

5. *Hydrogène.* — 1° La naphtaline, chauffée au rouge blanc, dans une atmosphère d'hydrogène, reproduit un peu de benzine et d'acétylène :

$$C^{20}H^{8} + H^{2} = C^{12}H^{6} + 2C^{4}H^{2}.$$

L'hydrogène naissant attaque la naphtaline avec plus de facilité.

2° Par exemple, ce carbure chauffé avec le potassium s'y combine rapidement, en formant un *kaliure de naphtaline*, composé noir et amorphe :

$$C^{20}H^{8} + K^{2} = C^{20}H^{8}K^{2};$$

Puis ce kaliure, décomposé par l'eau, produit l'*hydrure de naphtaline :*

$$C^{20}H^{8}K^{2} + 2H^{2}O^{2} = C^{20}H^{10} + 2(KO, HO).$$

3° L'acide iodhydrique, à 280°, donne lieu à toute une série d'actions hydrogénantes très-remarquables. Il se forme d'abord des carbures nouveaux, par simple addition d'hydrogène :

Hydrure de naphtaline.	$C^{20}H^{8} + H^{2} = C^{20}H^{10}$	
2e hydrure.	$C^{20}H^{8} + 2H^{2} = C^{20}H^{12}$	
Diéthylbenzine.	$C^{20}H^{8} + 3H^{2} = C^{20}H^{14}$	ou $C^{12}H^{4}(C^{4}H^{4}[C^{4}H^{6}])$,
Hydrure de décylène.	$C^{20}H^{8} + 7H^{2} = C^{20}H^{22}$	

En même temps, une partie de la naphtaline se dédouble, en laissant séparer successivement sous forme de carbures saturés les 2 dernières molécules d'acétylène qui ont concouru à sa formation. On obtient ainsi :

Hydrure d'éthylène et éthylbenzine.	$C^{4}H^{6} + C^{12}H^{4}(C^{4}H^{6})$,
— et hydrure d'octylène. . .	$C^{4}H^{6} + C^{16}H^{18}$;
Hydrure d'éthylène et benzine.	$2C^{4}H^{6} + C^{12}H^{6}$,
— et hydrure d'hexylène. . .	$2C^{4}H^{6} + C^{12}H^{14}$.

C'est un bel exemple de l'action de l'hydrogène sur les carbures complexes.

6. *Oxygène.* — 1° La naphtaline est attaquée par l'oxygène nais-

sant (acide chromique), en donnant lieu, d'une part à une simple perte d'hydrogène, ce qui fournit le dinaphtyle :

$$2C^{20}H^8 + O^2 = C^{40}H^{14} + H^2O^2;$$

et d'autre part, à divers dédoublements, analogues à ceux qui résultent de l'hydrogénation. On obtient ainsi les acides *phtalique* et carbonique :

$$C^{20}H^8 + 9O^2 = C^{16}H^6O^8 + 2C^2O^4 + H^2O^2.$$

L'acide phtalique est un bel acide cristallisé, isomère de l'acide téréphtalique, autre acide dont on a parlé à l'occasion du xylène (p. 110)

L'acide phtalique, chauffé à son tour avec de la chaux vers 300°, se transforme en *acide benzoïque :*

$$C^{16}H^6O^8 = C^{14}H^6O^4 + C^2O^4.$$

Ce deuxième acide peut donc être préparé avec la naphtaline. Sa décomposition fournit enfin la benzine :

$$C^{14}H^6O^4 = C^{12}H^6 + C^2O^4.$$

2° Par voie indirecte, la naphtaline peut encore fournir :

Le phénol naphtalique ou naphtylol.	$C^{20}H^8O^2$.
L'oxynaphtylol.	$C^{20}H^8O^4$,
Le naphtoquinon.	$C^{20}H^6O^4$,
L'acide naphtalique.	$C^{20}H^6O^6$.

7. *Chlore.* — Le chlore s'unit aisément avec la naphtaline; il forme trois séries de dérivés, presque tous cristallisés et bien définis :

Naphtaline.	Protochlorure de naphtaline.	Perchlorure de naphtaline.
$C^{20}H^8$	$C^{20}H^8Cl^2$	$C^{20}H^8Cl^4$
$C^{20}H^7Cl$	$C^{20}H^7Cl, Cl^2$	$C^{20}H^7Cl, Cl^4$,
$C^{20}H^6Cl^2$	.	.
.	.	.
.	.	.
$C^{20}Cl^8$	$C^{20}Cl^8, Cl^2$	.

Nous ne pouvons retracer ici l'histoire individuelle de ces composés. Bornons nous à dire qu'on les prépare par des méthodes analogues à celles que nous avons développées en parlant de l'éthylène. Par exemple, le protochlorure de naphtaline, chauffé avec la potasse alcoolique, se change en naphtaline chlorée :

$$C^{20}H^8Cl^2 + KHO^2 = C^{20}H^7Cl + KCl + H^2O^2.$$

De même le perchlorure se change en naphtaline bichlorée :

$$C^{20}H^8Cl^4 + 2KHO^2 = C^{20}H^6Cl^2 + 2KCl + 2H^2O^2.$$

Un grand nombre de ces corps existent sous diverses modifications isomériques, circonstance qui s'explique par la constitution complexe de la naphtaline, $C^{12}H^4(C^4H^2[C^4H^2])$, c'est-à-dire selon que le chlore est substitué dans l'un ou l'autre des trois résidus hydrocarburés qui concourent à former ladite naphtaline (p. 107 et 111).

8. *Brome.* — Le brome attaque violemment la naphtaline, avec formation d'acide bromhydrique et de dérivés bromés analogues aux précédents.

Les naphtalines chlorées peuvent encore s'unir au brome, et les naphtalines bromées au chlore.

Enfin les unes et les autres peuvent engendrer des combinaisons nitrées et des combinaisons sulfuriques, comparables à celles de la naphtaline elle-même. Mais l'étude de ces curieux composés offre un caractère trop marqué de monographie pour nous arrêter.

9. *Acides.* — En général, l'action des acides sur la naphtaline est semblable à celle des mêmes composés sur la benzine (p. 99) et fournit des dérivés parallèles.

Nous signalerons seulement la réaction de l'acide sulfurique et celle de l'acide nitrique.

L'acide sulfurique monohydraté et l'acide sulfurique anhydre attaquent aisément la naphtaline, en formant les composés suivants qui offrent divers cas d'isomérie :

1° *Naphtalosulfuride,* $C^{20}H^6S^2O^4(C^{20}H^8)$. Cristallisé, neutre, insoluble dans l'eau.

2° *Acide naphtalosulfurique,* $C^{20}H^8S^2O^6$. Acide monobasique, soluble dans l'eau ainsi que ses sels.

3° *Acide naphtalodisulfurique,* $C^{20}H^8S^4O^{12}$. Acide bibasique, soluble dans l'eau ainsi que ses sels.

L'acide naphtalosulfurique, chauffé dans un creuset d'argent avec de la potasse fondante fournit le *naphtylol,* $C^{20}H^8O^2$, ou plutôt son sel potassique, avec production de sulfate, de sulfite et d'hydrogène. C'est la même action qui change l'acide benzinosulfurique, c'est-à-dire la benzine, $C^{12}H^6$, en phénol, $C^{12}H^6O^2$ (p. 100).

L'acide naphtalodisulfurique fournit de même l'*oxynaphtylol*, $C^{20}H^8O^4$. Ce corps, comme le naphtylol, est cristallisé : tous deux appartiennent à la classe des phénols.

10. *Dérivés nitrés.* — En faisant agir l'acide nitrique sur la naphtaline, soit pendant quelques instants, soit avec le concours d'une

ébullition prolongée pendant quelques heures, ou pendant plusieurs jours ; ou bien enfin avec le concours de l'acide sulfurique concentré, on obtient quatre composés distincts, tous cristallisés :

La *naphtaline nitrée*..........	$C^{20}H^7(AzO^4)$,
La *naphtaline binitrée*.........	$C^{20}H^6(AzO^4)^2$,
La *naphtaline trinitrée*........	$C^{20}H^5(AzO^4)^3$,
La *naphtaline quadrinitrée*.....	$C^{20}H^4(AzO^4)^4$.

La naphtaline nitrée se présente en longs prismes rhomboïdaux, jaune de soufre, fusibles à 43°.

La naphtaline binitrée se montre sous la forme de longs prismes aiguillés, jaunâtres, fusibles à 185°.

La naphtaline trinitrée cristallise en tables rhomboïdales, d'un jaune clair, fusibles à 210°.

La naphtaline quadrinitrée cristallise en longues aiguilles flexibles et légères, fusibles vers 260°.

Ces divers corps sont de moins en moins solubles dans les dissolvants, à mesure que le nombre d'équivalents d'hydrogène diminue. Ils existent sous divers états isomériques, comme la formule théorique de la naphtaline permet de le prévoir. Ils donnent naissance à des dérivés chlorés, bromés, sulfuriques, correspondants à ceux de la naphtaline.

11. *Alcalis*. — Enfin les mêmes composés nitrés, soumis à l'action des agents réducteurs, peuvent échanger leur oxygène contre de l'hydrogène, et donner naissance à des alcalis, savoir :

La naphtalamine..................	$C^{20}H^9Az$,
La naphtalamine nitrée............	$C^{20}H^8(AzO^4)Az$,
La naphtidine....................	$C^{20}H^{10}Az^2$, etc.

Tous ces alcalis sont cristallisés, parfaitement définis. Ils peuvent engendrer des matières colorantes, généralement peu stables.

§ 4. — **Acénaphtène** : $C^{24}H^{10}$ ou $C^4H^2(C^{20}H^8)$.

1. *Formation*. — Ce carbure peut être obtenu par la réaction directe de la naphtaline sur l'acétylène ou sur l'éthylène, à la température rouge :

$$C^4H^2 + C^{20}H^8 = C^{24}H^{10}.$$

Il est isomère du phényle, $C^{12}H^4(C^{12}H^6)$, carbure qui dérive de la benzine seule (p. 97), mais ses réactions sont très-différentes.

L'acénaphtène existe en quantité notable dans le goudron de houille et se dépose spontanément dans les huiles lourdes qui bouillent entre 270 et 300°. — On le fait recristalliser dans l'alcool.

2. *Propriétés.* — L'acénaphtène est un corps magnifique, cristallisé en longues et belles aiguilles blanches. Il fond à 93° et bout à 285°. Il se sublime lentement dès 100° en aiguilles brillantes. Il se dissout dans 80 parties d'alcool froid. Cette solution précipite une solution alcoolique d'acide picrique, en donnant naissance à de belles aiguilles orangées :

$$C^{24}H^{10}, C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{2}.$$

3. *Hydrogène.* — Traité par l'hydrogène naissant, c'est-à-dire par l'acide iodhydrique, l'acénaphtène fournit un hydrure, $C^{24}H^{12}$, dès 100°.

Sous la même influence, à 280°, il se scinde d'abord en hydrure de naphtaline et hydrure d'éthylène :

$$C^{24}H^{10} + 3H^{2} = C^{20}H^{10} + C^{4}H^{6},$$

puis il fournit les mêmes produits que la naphtaline (p. 119).

4. *Corps halogènes.*— Le brome attaque violemment l'acénaphtène. Si l'on opère sur des dissolutions refroidies, on obtient d'abord un *bromure*, $C^{24}H^{10}Br^{6}$, puis divers dérivés bromés.

L'iode change ce carbure en *polymère*, quoique avec plus de difficulté que le styrolène.

5. Le *potassium* attaque l'acénaphtène bouillant, avec dégagement d'hydrogène et formation d'un composé noir, $C^{24}H^{9}K$.

6. *Acides.* — L'acide sulfurique ordinaire ou fumant dissout aisément l'acénaphtène, en formant un acide conjugué. L'acide nitrique fumant produit des dérivés nitrés, cristallisés, etc.

§ 5. — **Anthracène** : $C^{28}H^{10}$ ou $C^{4}H^{2}(C^{12}H^{4}[C^{12}H^{4}])$.

1. *Formation.* — L'anthracène ou *acétylodiphénylène* se forme :

1° Par la réaction directe du styrolène sur la benzine, à la température rouge :

$$C^{16}H^{8} + C^{12}H^{6} = C^{28}H^{10} + 2H^{2}.$$

2° Il prend aussi naissance dans la réaction directe de la benzine sur l'éthylène ou sur l'acétylène :

$$2C^{12}H^{6} + C^{4}H^{2} = C^{28}H^{10} + 2H^{2},$$

réaction qui est une conséquence de la précédente, puisque la benzine et l'éthylène forment d'abord du styrolène.

3° C'est en vertu de la même série de réactions que la condensation directe de l'acétylène au rouge sombre engendre un peu d'anthracène :

$$7C^4H^2 = C^{28}H^{10} + 2H^2.$$

4° Le formène et la benzine produisent aussi de l'anthracène vers le rouge blanc, parce que le formène se change d'abord en acétylène.

5° Le toluène dirigé dans un tube rouge fournit une grande quantité d'anthracène, en vertu d'une simple perte d'hydrogène :

$$2C^{14}H^8 = C^{28}H^{10} + 3H^2.$$

De même le toluène chloré (éther benzylchlorhydrique), décomposé par l'eau vers 200° dans des tubes scellés.

6° On obtient encore l'anthracène par la réaction, au rouge, de la benzine sur la naphtaline :

$$C^{20}H^8 + 3C^{12}H^6 = 2C^{28}H^{10} + 3H^2,$$

On voit par ces faits que la production de l'anthracène n'est pas moins générale que celle de la naphtaline. Ordinairement on rencontre à la fois ces deux carbures dans les mêmes produits pyrogénés; ce qui s'explique, puisque l'anthracène et la naphtaline sont tous deux des dérivés réguliers de l'acétylène et de la benzine.

Seulement la naphtaline l'emporte, si l'éthylène domine dans les produits qui la précèdent attendu que l'éthylène change l'anthracène en naphtaline à la température rouge :

$$C^{28}H^{10} + C^4H^4 = C^{20}H^8 + C^{12}H^6.$$

Tandis que l'anthracène l'emporte, si la benzine domine dans les produits qui le précèdent, attendu que la benzine change la naphtaline en anthracène, comme il a été dit plus haut.

7° Signalons enfin la réaction suivante, qui vient de conduire à la synthèse de l'alizarine.

L'alizarine est une matière colorante naturelle, extraite de la garance et des plus importantes. Elle répond à la formule $C^{28}H^8O^8$. Dirigée en vapeur sur du zinc en poudre que l'on chauffe au rouge sombre, l'alizarine fournit de l'anthracène, $C^{28}H^{10}$.

2. *Préparation.* — On prend les carbures solides du goudron de

houille qui passent après la naphtaline, vers le point d'ébullition du mercure, et on les fait recristalliser un grand nombre de fois dans les huiles volatiles du goudron de houille. On fait cristalliser une dernière fois le produit dans l'alcool; puis on le sublime à une température qui ne dépasse pas 220 à 230°.

3. *Propriétés.* — L'anthracène se présente en feuillets légers, d'ordinaire mal déterminés, mais qui peuvent affecter l'apparence de tables rhomboïdales presque carrées, lorsque le carbure est tout à fait pur. Il fond vers 210° et bout vers 360°. Son odeur, quoique faible, est très-désagréable; elle s'exalte sous l'influence de la chaleur : l'anthracène fondu, par exemple, répand des vapeurs excessivement irritantes et presque insupportables. A la température de sa fusion, il se sublime aisément en petites lamelles argentées et incolores.

L'anthracène est insoluble dans l'eau, très-peu soluble dans l'alcool froid, mais un peu plus soluble à chaud. Son véritable dissolvant est le toluène ou les huiles légères de houille.

Les réactions les plus remarquables de l'anthracène sont celles qu'il éprouve de la part de l'hydrogène et de l'oxygène.

4. *Hydrogène.* — 1° L'anthracène, chauffé au rouge dans un courant d'hydrogène libre, fournit une petite quantité de benzine et d'acétylène :

$$C^{28}H^{10} + 2H^2 = 2C^{12}H^6 + C^4H^2.$$

2° L'action de l'hydrogène naissant est très-remarquable. En effet, l'anthracène, chauffé avec un grand excès d'acide iodhydrique à 280°, donne naissance à l'hydrure d'heptylène :

$$C^{28}H^{10} + H^2 = 2C^{14}H^6$$

et à l'hydrure de tétradécylène :

$$C^{28}H^{10} + 10H^2 = C^{28}H^{30}.$$

Si l'hydracide est en moindre quantité, on voit reparaître le toluène :

$$C^{28}H^{10} + 3H^2 = 2C^{14}H^8,$$

et même un peu de benzine :

$$C^{28}H^{10} + 4H^2 = 2C^{12}H^6 + C^4H^6$$

5. *Oxygène.* — *Synthèse de l'alizarine.* — L'anthracène, oxydé par l'acide chromique, se change d'abord en *oxanthracène*, $C^{28}H^8O^4$.

Pour obtenir l'alizarine, on dissout l'oxanthracène dans l'acide sulfurique fumant de façon à obtenir un *acide oxanthracéno-disulfurique :*

$$C^{28}H^{8}O^{4}, 2S^{2}O^{6};$$

et l'on décompose ce dernier par l'hydrate de potasse en fusion; ce qui fournit enfin l'*alizarine*, $C^{28}H^{8}O^{8}$:

$$C^{28}H^{8}O^{4}, 2S^{2}O^{6} + 4KHO^{2} = C^{28}H^{8}O^{8} + 2(S^{2}O^{4}, 2KO) + 2H^{2}O^{2}.$$

L'alizarine demeure combinée avec un excès de potasse. On l'isole, en la précipitant par un acide, et on la sublime en belles aiguilles orangées caractéristiques.

C'est une matière tinctoriale très-puissante et très-stable.

6. *Réactions diverses.* — C'est un carbure qui résiste à l'action de la chaleur, encore plus que la naphtaline.

Le chlore et le brome l'attaquent, avec formation de dérivés engendrés par additions substitutives.

L'acide sulfurique concentré ne l'attaque que difficilement; cependant il le dissout en formant un acide conjugué.

L'acide nitrique forme des dérivés nitrés et un produit oxydé et cristallisé, l'*oxanthracène* ou *anthraquinon*, $C^{28}H^{8}O^{4}$, lequel peut être obtenu avec plus de netteté au moyen du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique.

Le potassium attaque l'anthracène fondu, en formant un *kaliure* noir.

Dissout à l'ébullition dans le toluène, en présence de l'acide picrique, l'anthracène fournit par refroidissement un picrate, cristallisé en belles aiguilles rouges et caractéristiques. Ce picrate est décomposé très-aisément par le contact d'un excès d'alcool.

7. *Carbures homologues.* — L'anthracène, de même que la benzine, est le point de départ de toute une série de carbures homologues, cristallisés et qui l'accompagnent dans les produits pyrogénés :

Anthracène.	$C^{28}H^{10}$,
Méthylanthracène..	$C^{30}H^{12}$,
. . . .	
Rétène.	$C^{36}H^{18}$.

Ce dernier carbure est un corps magnifique, fusible à 95°, bouillant à 390°, et qui se rencontre surtout dans le goudron de résine.

CHAPITRE HUITIÈME

SÉRIE CAMPHÉNIQUE.

§ 1. — Série camphénique.

La *série camphénique* comprend les carbures d'hydrogène qui répondent à la formule $C^{20}H^{16}$, leurs polymères et leurs dérivés. Ces carbures sont remarquables par la multitude de leurs états isomériques ; ils embrassent la plupart des essences hydrocarbonées naturelles et divers corps artificiels. Par leur composition et leurs propriétés, ils sont intermédiaires entre la série benzénique et la série grasse. Quoique la synthèse des carbures camphéniques n'ait pas encore été réalisée, on peut cependant signaler deux réactions qui paraissent devoir y conduire.

1° L'essence de térébenthine, chauffée au rouge naissant, perd de l'hydrogène et donne naissance au cymène, $C^{20}H^{14}$, l'un des homologues de la benzine :

$$C^{20}H^{16} = C^{20}H^{14} + H^2.$$

Réciproquement, le cymène, chauffé avec du potassium, s'y combine en formant un kaliure de cymène :

$$C^{20}H^{14} + K^2 = C^{20}H^{14}K^2.$$

On peut admettre que ce composé, traité par l'eau, se changera en un carbure camphénique :

$$C^{20}H^{14}K^2 + 2H^2O^2 = C^{20}H^{16} + 2(KO, HO).$$

A chacun des carbures métamères du cymène (voir p. 110 et 111) doit répondre un carbure camphénique spécial.

2° L'essence de térébenthine et ses polymères, chauffés à 280° avec l'acide iodhydrique, c'est-à-dire traités par l'hydrogène naissant, produisent une certaine quantité d'hydrure d'amylène, $C^{10}H^{12}$:

$$C^{20}H^{16} + 4H^2 = 2C^{10}H^{12}.$$

Ce résultat conduit à penser que le carbure $C^{20}H^{16}$ est un carbure complexe, engendré par le doublement d'un certain carbure $C^{10}H^{8}$, homologue de l'acétylène :

$$2C^{10}H^{8} = C^{20}H^{16}.$$

On peut obtenir en effet, en déshydrogénant le diamylène $(C^{10}H^{10})^{2}$, un carbure $(C^{10}H^{8})^{2}$, lequel paraît identique au térébène, corps dérivé de l'essence de térébenthine.

Ces dernières relations impliquent l'existence de carbures tricondensés $(C^{10}H^{8})^{3}$, quadricondensés $(C^{10}H^{8})^{4}$, etc., existence qui est conforme à l'expérience.

En effet, les carbures camphéniques se partagent en quatre groupes distincts, suivant la condensation de leurs éléments; nous allons les énumérer.

§ 2. — 1er groupe. Carbures dimères : $(C^{10}H^{8})^{2}$ ou $C^{20}H^{16}$.

1. Ces carbures font partie des essences fournies par les diverses espèces de conifères (genres *pinus*, *abies*, *picea*, *larix*, etc.); par celles du genre *citrus* (*citrus medica* ou citron ordinaire; *citrus bergamia* ou bergamottes, oranger, mandarines, etc.); par celles du genre *juniperus* ou genièvre (*juniperus communis*, *juniperus sabina*, etc.); par celles du genre *lavandula* ou lavande; par le thym, la résine élémi, le baume de Tolu, le poivre noir, le girollier des Moluques (*caryophyllus aromaticus*); le coriandre, le gingembre, le houblon, le laurier, le persil, la valériane, la camomille, le *dryobalanops aromatica*, le basilic, etc., etc.

Bref, presque toutes les essences naturelles renferment ces carbures en proportion plus ou moins considérable. Une même essence renferme même deux ou trois carbures isomères, comme on l'observe dans l'étude de l'essence de térébenthine, de l'essence de citron, etc.

2. Les carbures dont il s'agit répondent tous à la même formule, et sont tels qu'un litre de leur vapeur pèse $\frac{120 + 16}{2} = 68$ fois autant qu'un litre d'hydrogène. Les propriétés physiques et chimiques sont constantes et définies pour chacun des carbures que nous venons d'énumérer; mais elles ne sont pas exactement les mêmes, lorsque l'on compare entre eux deux ou un plus grand nombre de ces carbures.

Les différences de propriétés portent :

1° Sur l'odeur, dont chacun connait la diversité dans les essences précitées ;

2° Sur la densité, caractère constant et spécifique pour chaque carbure défini; mais variable de 0,84 à 0,88, suivant les carbures envisagés;

3° Sur le point d'ébullition, constant pour chaque carbure défini, mais variable de 155 à 200° suivant les carbures;

4° Sur le pouvoir rotatoire, constant pour chaque carbure défini, mais variable depuis 0° jusqu'à 100°, suivant les carbures; en outre, il est dirigé tantôt vers la droite et tantôt vers la gauche;

5° Sur l'oxydabilité plus ou moins rapide des divers carbures : l'essence de térébenthine, par exemple, s'oxyde plus rapidement que l'essence de citron, et les produits ne sont pas les mêmes;

6° Sur l'action de l'acide chlorhydrique, lequel fournit des chlorhydrates divers par leur composition et par leurs propriétés: $C^{20}H^{16}, HCl$; $C^{20}H^{16}, 2HCl$, etc;

7° Sur l'action de la chaleur et des acides, agents qui modifient les divers carbures avec une intensité diverse et à partir de températures inégales.

Or on compte aujourd'hui une soixantaine de ces carbures isomères. Ce n'est pas tout.

3. On sait aussi produire avec les carbures naturels divers carbures artificiels, isomériques et comparables aux carbures naturels, quoiqu'ils en soient distincts. Ainsi l'essence de térébenthine engendre, sous l'influence de la chaleur, l'isotérébenthène, carbure analogue à l'essence de citron; sous l'influence de l'acide chlorhydrique, elle produit le camphène et le terpilène, carbures dont la capacité de saturation est inégale, quoique définie pour chacun d'eux, etc., etc.

§ 3. — 2e groupe. Carbures trimères : $(C^{10}H^{8})^{3}$ ou $C^{30}H^{24}$.

Un litre de vapeur de ces corps pèse autant que 1 litre ½ de vapeur d'essence de térébenthine ou de citron, et ce rapport entre les densités de vapeur s'observe également entre les équivalents. Ainsi l'essence de térébenthine fournit un dichlorhydrate cristallisé, $C^{20}H^{16},2HCl$, tandis que l'essence de cubèbes fournit un dichlorhydrate, également cristallisé, $C^{30}H^{24},2HCl$. Telles sont l'essence de cubèbes, l'essence de copahu; tel est encore un carbure artificiel obtenu en modifiant l'essence de térébenthine par les acides. La densité de ces divers carbures est voisine de 0,92, c'est-à-dire qu'ils sont plus condensés à l'état liquide que les carbures $C^{20}H^{16}$. Ils sont également moins volatils, car ils bouillent les uns vers 260°, comme les essences de cubèbes et de copahu; les autres vers 280° ou même 300°, etc.

§ 4. — 3e groupe. **Carbures tétramères** : $(C^{10}H^8)^4$ ou $C^{40}H^{32}$.

Ce groupe comprend divers carbures artificiels, tels que le métatérébenthène, carbure obtenu en modifiant l'essence de térébenthine par la chaleur; le ditérébène, obtenu sous l'influence du fluorure de bore, etc. Ce sont des liquides visqueux, dont la densité est voisine de 0,94 et le point d'ébullition situé vers 400°.

§ 5. — 4e groupe. **Carbures polymères** : $(C^{10}H^8)^n$.

L'essence de térébenthine, traitée par l'acide sulfurique, fournit en certaine proportion des carbures encore plus condensés que les précédents, moins volatils, amorphes, solides et résineux. Ce qui donne à ces carbures un intérêt spécial, c'est la relation qui existe entre leur composition et celle du caoutchouc et de la gutta-percha. En effet, les deux produits naturels que je viens de nommer, pris dans leur état primitif et tels qu'ils sont contenus dans les sucs végétaux, avant toute réaction de l'air ou de la lumière, paraissent être constitués principalement par des carbures multiples de la formule $C^{10}H^8$.

Ces carbures sont solides, amorphes, résineux. Le carbure de la gutta-percha possède le pouvoir rotatoire. Les acides énergiques et les chlorures acides les modifient moléculairement, de même que le térébenthène, et cette modification paraît jouer un certain rôle dans la vulcanisation du caoutchouc.

Soumis à l'action de la chaleur du rouge sombre, ces carbures polymères sont décomposés et reproduisent en certaine proportion des carbures moins condensés, tels que le carbure monomère, générateur primitif, $C^{10}H^8$, corps volatil vers 40°, et un carbure dimère, $C^{20}H^{16}$, désigné sous le nom de caoutchine, etc.

Enfin, sous l'influence de l'oxygène de l'air, les carbures polymères s'oxydent lentement, en se changeant en produits résineux. C'est le mélange de semblables produits oxydés avec les carbures primitifs qui constitue le caoutchouc et la gutta-percha du commerce.

§ 6. — **Térébenthène** : $C^{20}H^{16}$.

1. Parmi ces nombreux carbures, nous choisirons pour type le *térébenthène*, qui forme la principale portion de l'essence de térébenhine, et nous en retracerons l'histoire avec quelque détail.

2. *Préparation.* — Le térébenthène se prépare au moyen de la térébenthine.

La *térébenthine* est un suc résineux, produit par diverses espèces de pins. Elle s'écoule par des incisions pratiquées au tronc de l'arbre, dont on a enlevé préalablement une partie de l'écorce. Le suc se rassemble dans des trous placés au pied de l'arbre. On distingue :

1° L'essence de térébenthine française, extraite du suc du *pinus maritima* ;

2° L'essence américaine, extraite du suc du *pinus australis*. Les carbures de ces deux essences ne sont pas identiques ;

3° L'essence allemande, extraite du suc des *pinus sylvestris*, *nigra*, *abies* ;

4° L'essence de la térébenthine de Venise, extraite du *larix europæa* (melèze) ;

5° L'essence suisse, extraite des pommes provenant du *pinus pumilio*, etc.

Chaque espèce végétale produit un carbure distinct et défini.

Le *térébenthène* répond au *pinus maritima* ; l'*australène* au *pinus australis*, etc.

Pour extraire l'essence térébenthine, on peut soumettre à l'action directe de la chaleur le jus résineux et recueillir à part les parties les plus volatiles. Mais le produit ainsi obtenu est fort impur et en partie altéré. Dans l'industrie on distille à une température plus basse, en entraînant l'essence au moyen de la vapeur d'eau. Mais ce procédé ne fournit pas encore un produit absolument inaltéré, à cause de l'action modificatrice que les acides résineux exercent sur l'essence pendant la distillation.

Pour obtenir l'essence naturelle tout à fait pure et inaltérée, il faut incorporer la térébenthine brute avec un mélange de carbonate de potasse et de carbonate de chaux, puis distiller la masse dans le vide, en la chauffant seulement au bain marie vers 60 à 80°.

En opérant ainsi, on obtient en premier lieu un carbure défini, dont le point d'ébullition est fixe, la densité constante, et le pouvoir rotatoire invariable, dans les portions diverses recueillies séparément pendant le cours de la distillation fractionnée.

Au contraire, l'essence du commerce est un mélange du carbure précédent avec divers carbures isomères, produits par l'influence modificatrice de la chaleur et des acides ; la distillation fractionnée les met en évidence, mais sans pouvoir les séparer complétement.

3. *Propriétés.* — Le térébenthène est un liquide incolore, mobile, très-réfringent, doué d'une odeur éthérée et pénétrante. Sa densité est 0,864 à 16°. Il bout à 159°. Son pouvoir rotatoire est dirigé

vers la gauche, et égal à — 42°,3 (rayon jaune moyen). Le térébenthène est insoluble dans l'eau, miscible avec l'éther et l'alcool absolu; il exige environ 7 parties d'alcool ordinaire pour être dissout. Voici ses principales réactions.

§ 7. — Action de la chaleur. — Isomères.

1. L'essence de térébenthine peut être maintenue en ébullition sous la pression atmosphérique pendant plusieurs jours, sans être modifiée, pourvu que l'on opère dans une atmosphère exempte d'oxygène. Mais si on la chauffe dans des tubes scellés vers 250°, elle se modifie en quelques heures; le térébenthène disparaît complétement et se change en deux carbures nouveaux de même composition, savoir :

1° L'*isotérébenthène*, $C^{20}H^{16}$, liquide doué d'une odeur citronnée, dont la densité égale 0,842 à 16°, et qui bout à 177°. Il possède le pouvoir rotatoire, quoiqu'à un degré moindre que le térébenthène. Il forme avec l'acide chlorhydrique gazeux un chlorhydrate liquide $3C^{20}H^{16}$, 4HCl, tandis que le térébenthène produit un chlorhydrate cristallisé : $C^{20}H^{16}$, HCl dans les mêmes conditions.

2° Le *métatérébenthène*, $C^{40}H^{32}$, liquide visqueux, dont la densité égale 0,91 et qui bout vers 400°. Il possède le pouvoir rotatoire. Il résulte de la modification lente de l'isotérébenthène par la chaleur.

2. Sous l'influence d'une température plus haute, le térébenthène éprouve une décomposition proprement dite. Vers 300°, il dégage lentement de l'hydrogène, en formant du cymène :

$$C^{20}H^{16} = C^{20}H^{14} + H^2.$$

3. Au rouge vif, la vapeur du térébenthène produit du charbon, de l'hydrogène, de l'acétylène et divers carbures, entre autres les homologues de la benzine et leurs dérivés (p. 94 et 104).

§ 8. — Action des éléments.

1. *Hydrogène.* Sous l'influence de l'hydrogène naissant, c'est-à-dire de l'acide iodhydrique à 280°, et suivant la proportion de ce réactif, le térébenthène fournit les carbures suivants :

1° L'*hydrure de camphène*, $C^{20}H^{18}$:

$$C^{20}H^{16} + H^2 = C^{20}H^{18},$$

liquide bouillant vers 165°; beaucoup plus stable que le térébenthène,

soluble sans réaction violente dans les acides nitrique fumant et sulfurique fumant, etc.

2° L'*hydrure de terpilène*, $C^{20}H^{20}$:

$$C^{20}H^{16} + 2H^2 = C^{20}H^{20},$$

carbure liquide, volatil vers 170°, d'une grande stabilité.

3° L'*hydrure de décylène*, $C^{20}H^{22}$:

$$C^{20}H^{16} + 3H^2 = C^{20}H^{22},$$

carbure saturé de la série forménique.

4° L'*hydrure d'amylène*, $C^{10}H^{12}$, formé par dédoublement :

$$C^{20}H^{16} + 4H^2 = 2C^{10}H^{12}.$$

2. *Oxygène.* — Nous distinguerons l'oxygène libre et l'oxygène naissant.

1° En présence de l'oxygène libre et à une haute température, le térébenthène prend feu et brûle avec une flamme fuligineuse.

2° A la température ordinaire, il absorbe l'oxygène avec rapidité et finit par se convertir en une résine solide. Cette propriété est utilisée dans la préparation des vernis siccatifs.

Les oxydes métalliques accélèrent cette oxydation, en déterminant la formation des acides organiques auxquels ils demeurent combinés.

Avant de s'oxyder ainsi définitivement, le carbure contracte d'abord avec l'oxygène une combinaison spéciale et transitoire, combinaison dans laquelle l'essence jouit de propriétés oxydantes très-remarquables. En effet, elle peut décolorer l'indigo, oxyder diverses matières organiques, transformer le sucre en acide oxalique, etc. Pour constater ces propriétés, il suffit d'agiter l'essence oxydée avec une solution de sulfate d'indigo : on voit celle-ci se décolorer, surtout avec le concours d'une légère chaleur. L'essence de térébenthine reprend alors son état primitif; mais elle peut s'oxyder de nouveau au contact de l'air, être réduite encore par l'indigo ou autrement, et déterminer ainsi l'oxydation progressive de certains corps sur lesquels l'oxygène de l'air serait incapable d'agir directement; ce qui est précisément le cas de l'indigo. Ce sont là des effets très-remarquables et comparables à la transformation du bioxyde d'azote en acide hypozotique et à la réduction de cet acide en bioxyde d'azote par divers corps oxydables. On les observe aussi avec divers autres carbures, par exemple avec la benzine et ses homologues, quoiqu'à un moindre degré.

3° L'oxygène naissant réagit aisément sur l'essence de térében-

thine, en fournissant des produits très-divers, suivant les agents employés. Avec l'acide nitrique, par exemple, l'action est très-violente; si l'on opère avec un mélange d'acides nitrique et sulfurique, l'essence prend feu avec explosion. L'acide nitrique étendu produit une oxydation plus régulière et fournit, entre autres composés, l'acide toluique, $C^{16}H^{8}O^{4}$, et l'acide téréphtalique, $C^{16}H^{6}O^{8}$, composés qui prennent aussi naissance dans l'oxydation du cymène ou du xylène. Mêmes effets avec un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, étendu de 2 volumes d'eau. Ce sont là de nouveaux termes de rapprochement entre la série camphénique et la série benzénique.

4° L'oxydation indirecte du térébenthène peut fournir les corps suivants :

Camphre ou aldéhyde campholique.	$C^{20}H^{16}O^{2}$,
Oxycamphre.	$C^{20}H^{16}O^{4}$,
Acide camphique.	$C^{20}H^{16}O^{6}$,
Acide camphorique.	$C^{20}H^{16}O^{8}$.

3. *Corps halogènes.* — Le *chlore* attaque vivement l'essence de térébenthine, en donnant naissance à des produits de substitution dérivés, les uns du carbure, les autres de son chlorhydrate.

Mêmes effets avec le *brome.*

Au contact de l'*iode*, le carbure réagit violemment, avec une sorte d'explosion, et en formant à la fois des polymères et des dérivés iodés.

§ 9. — **Action de l'acide sulfurique : Térébène.**

1. Signalons maintenant l'action des hydracides et celle de l'acide sulfurique.

L'*acide sulfurique,* mis en contact avec l'essence de térébenthine, développe aussitôt une réaction violente, avec beaucoup de chaleur. Il se forme par là divers carbures nouveaux, tous privés du pouvoir rotatoire, savoir :

1° Le *térébène*, carbure isomère, $C^{20}H^{16}$, liquide bouillant vers 160°. Ce carbure ne possède plus ni pouvoir rotatoire, ni aptitude à former un hydrate, un monochlorhydrate ou un dichlorhydrate cristallisés. Sous l'influence du gaz chlorhydrique, il fournit un sous-chlorhydrate liquide, $(C^{20}H^{16})^{2}HCl$. Le térébène est plus stable que les carbures naturels, et résiste mieux à l'action de l'acide sulfurique. Il prend aussi naissance lorsqu'on maintient le térébenthène à 100° pendant plusieurs jours, au contact des acides faibles, ou bien vers 200, au contact des chlorures terreux.

2° Le *sesquitérébène*, $C^{30}H^{24}$, carbure visqueux et dichroïque, volatil vers 300°.

3° Le *ditérébène*, $C^{40}H^{32}$, carbure très-visqueux, qui bout seulement vers 400°. Ce carbure se produit presque seul, lorsque l'essence est mise en contact avec le fluorure de bore ; un centième et même moins encore de fluorure suffit pour transformer complétement l'essence, avec un très-grand dégagement de chaleur.

Le térébène et ses polymères représentent les états communs auxquels viennent aboutir tous les carbures camphéniques, lorsqu'on les soumet à une série d'actions modificatrices.

§ 10. — Action de l'acide chlorhydrique. — Camphène et terpilène.

1. L'acide chlorhydrique s'unit directement avec le térébenthène et forme plusieurs combinaisons, suivant les conditions de la réaction, savoir :

Un monochlorhydrate cristallisé.	$C^{20}H^{16}HCl$,
Un monochlorhydrate liquide.	$C^{20}H^{16}HCl$,
Un dichlorhydrate cristallisé.	$C^{20}H^{16}2HCl$,

et les deux composés qui résultent de l'union de ce chlorhydrate avec les deux monochlorhydrates :

$$2(C^{20}H^{16},HCl) + C^{20}H^{16},2HCl = 3C^{20}H^{16},4HCl.$$

Indiquons comment ces divers composés peuvent être préparés.

2. *Monochlorhydrates.* — Les deux monochlorhydrates s'obtiennent à l'état de mélange, lorsque l'on dirige un courant de gaz chlorhydrique dans l'essence de térébenthine. Au bout de quelques heures, le liquide se prend en une masse cristalline, imprégnée de liquide : solide et liquide offrent la même composition et jouissent tous deux du pouvoir rotatoire.

Le *monochlorhydrate solide* peut être isolé par expression et purifié par cristallisation dans l'alcool. Il est blanc, cristallisé, doué d'une odeur et de propriétés physiques analogues à celles du camphre : d'où le nom inexact de camphre artificiel qui lui avait été donné autrefois. Il fond à 115° et bout vers 208°. Il se sublime aisément et dès la température ordinaire. Son pouvoir rotatoire est égal à — 31°. Il est assez stable.

Cependant, sous l'influence des alcalis ou des sels alcalins, agissant vers 200 à 250°, le monochlorhydrate solide peut être séparé en acide chlorhydrique et carbure régénéré.

3. *Térécamphène.* — Le carbure régénéré offre des propriétés diverses, suivant les conditions dans lesquelles il a été reproduit. Lorsqu'on opère la décomposition du monochlorhydrate dans les conditions les mieux ménagées, c'est-à-dire au moyen du stéarate de potasse ou du savon sec, chauffés avec le chlorhydrate dans un ballon à long col que l'on maintient vers 200 à 220° pendant une vingtaine d'heures, on obtient un carbure d'hydrogène cristallisé et doué du pouvoir rotatoire; c'est le *térécamphène*:

$$C^{20}H^{16}HCl + C^{36}H^{35}KO^{4} = C^{20}H^{16} + KCl + C^{36}H^{36}O^{4}.$$

Ce carbure fond à 45° et bout vers 160°. Il se sublime à la façon du camphre, dont il rappelle les propriétés physiques. Son pouvoir rotatoire est égal à — 63°. Il est plus stable et moins oxydable que le térébenthène.

Cependant le térécamphène est oxydé soit par l'oxygène libre, avec le concours du noir de platine, soit par l'acide chromique pur, et il donne ainsi naissance à un camphre, $C^{20}H^{16}O^{2}$:

$$C^{20}H^{16} + O^{2} = C^{20}H^{16}O^{2}.$$

Traité par le gaz chlorhydrique, le térécamphène se change entièrement en un monochlorhydrate cristallisé, isomérique mais non identique avec le chlorhydrate de térébenthène; en effet, son pouvoir rotatoire offre un signe contraire, étant égal à + 32°. Le nouveau chlorhydrate, décomposé à son tour par le stéarate de potasse à 200°, reproduit le térécamphène générateur, avec toutes ses propriétés.

Cette succession d'états isomériques, d'abord divers, puis identiques, que le carbure affecte en traversant ses combinaisons, jette beaucoup de jour sur la question délicate de la permanence de l'état des corps dans leurs combinaisons.

4. *Camphène inactif.* — Quand la décomposition du monochlorhydrate de térébenthène est effectuée avec moins de ménagements, on obtient des carbures nouveaux, isomériques avec le térécamphène et qui résultent de sa modification. Par exemple, en décomposant le monochlorhydrate solide de térébenthène par les sels de l'acide benzoïque, acide plus fort que l'acide stéarique, on obtient le *camphène*, carbure cristallisé, analogue au térécamphène, mais privé du pouvoir rotatoire.

Avec la chaux vive, on obtient un mélange de divers carbures, également privés du pouvoir rotatoire, à savoir le camphène, le térébène et les polymères du térébène.

Tels sont les faits principaux qui résultent de l'étude du monochlorhydrate de térébenthène ; on a cru devoir les signaler ici, à cause de leur importance dans les théories de mécanique moléculaire. Ils montrent avec quelles précautions doivent être maniés les composés organiques, si l'on veut ne pas en modifier l'état.

5. Au camphène se rattachent les composés suivants, dont la saturation répond à celle du chlorhydrate générateur :

Camphène	$C^{20}H^{16}$	ou	$C^{20}H^{16}(-)$,
Hydrure			$C^{20}H^{16}(H^2)$,
Chlorhydrate			$C^{20}H^{16}(HCl)$,
Bromhydrate			$C^{20}H^{16}(HBr)$,
Hydrate (alcool)			$C^{20}H^{16}(H^2O^2)$,
Camphre (aldéhyde)			$C^{20}H^{16}O^2$.

6. On peut obtenir un *dichlorhydrate*, $C^{20}H^{16}2HCl$, avec l'essence de térébenthine. Pour y parvenir, on abandonne pendant quelques semaines une couche d'essence, à la surface d'une solution aqueuse saturée à froid d'acide chlorhydrique. On le prépare encore en saturant par l'hydracide une solution alcoolique d'essence : il se forme d'abord un composé liquide, constitué par l'union du dichlorhydrate et du monochlorhydrate liquide :

$$C^{20}H^{16}, 2HCl + 2(C^{20}H^{16}HCl).$$

Ce composé, abandonné au contact de l'air, perd peu à peu le monochlorhydrate par évaporation et laisse déposer le dichlorhydrate, en belles lamelles cristallines.

Le dichlorhydrate cristallise en minces tables rhomboïdales, douées d'une odeur fraîche et spéciale, fusibles à 50°. Il est privé du pouvoir rotatoire. La chaleur le décompose. Sous l'influence de l'eau ou de la potasse, il perd son acide chlorhydrique, en formant du *terpinol*, c'est-à-dire un hydrate liquide : $(C^{20}H^{16})^2H^2O^2$.

7. *Terpilène.* — Le dichlorhydrate, traité par les métaux alcalins, avec précaution, donne naissance au *terpilène*, $C^{20}H^{16}$, carbure liquide, d'une odeur citronnée, bouillant vers 160°, privé du pouvoir rotatoire. Le terpilène se distingue parcequ'il reproduit immédiatement le dichlorhydrate sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

Au terpilène, répondent les composés suivants, dont la saturation est la même que celle du chlorhydrate générateur :

Terpilène	$C^{20}H^{16}$	ou	$C^{20}H^{16}(-)(-)$,
Hydrure			$C^{20}H^{16}(H^2)(H^2)$,
Chlorhydrate			$C^{20}H^{16}(HCl)(HCl)$,
Bromhydrate			$C^{20}H^{16}(HBr)(HBr)$.
Hydrate			$C^{20}H^{16}(H^2O^2)(H^2O^2)$.

§ 11. — Hydrates.

1. Donnons quelques détails sur les hydrates qui résultent de l'union directe ou indirecte de l'essence de térébenthine avec les éléments de l'eau.

L'*hydrate de camphène*, $C^{20}H^{16}(H^2O^2)$, répond au monochlorhydrate. On obtient cet hydrate en décomposant par la chaux le stéarate de camphène, composé produit en petite quantité dans la préparation du térécamphène, au moyen du chlorhydrate de térébenthine et du stéarate de potasse.

L'hydrate de camphène est cristallisé, analogue au camphre et joue le rôle d'un alcool, comme son isomère, le camphre de Bornéo.

2. La *terpine* ou *hydrate de terpilène*, $C^{20}H^{16}(H^2O^2)(H^2O^2)$, se produit par l'union directe de l'essence avec l'eau. En effet, en abandonnant l'essence humide dans des flacons mal bouchés, il s'y forme, au bout de quelques mois, des cristaux; c'est l'hydrate de terpilène :

$$C^{20}H^{16}, 2H^2O^2 + 2Aq.$$

On l'obtient plus facilement en abandonnant dans un vase ouvert un mélange de 4 parties d'essence, 3 parties d'alcool, 1 partie d'acide nitrique : au bout de quelques semaines, on voit se séparer de beaux prismes rhomboïdaux droits. On les comprime et on les purifie, en les faisant recristalliser dans l'alcool, avec la précaution d'ajouter à celui-ci quelques gouttes d'alcali pour saturer l'acide nitrique dont les cristaux sont imprégnés.

Enfin, on obtient encore l'hydrate de terpilène en abandonnant avec le même mélange d'alcool et d'acide nitrique, le terpinol, produit de la décomposition du bichlorhydrate par la potasse alcoolique. Cette expérience prouve que l'hydrate de terpilène dérive du dichlorhydrate.

Il existe plusieurs variétés isomériques de terpine, correspondantes aux divers carbures $C^{20}H^{16}$.

La terpine est inodore à froid et privée du pouvoir rotatoire. Sa densité égale 1.099. Elle se dissout dans 200 parties environ d'eau froide et dans 22 parties d'eau bouillante.

La terpine est soluble dans presque tous les liquides connus et toutes ses solutions offrent au plus haut degré les phénomènes de la sursaturation.

A 100° elle perd son eau de cristallisation et offre la formule

$C^{20}H^{20}O^4$. Elle fond un peu plus haut et se sublime ensuite sans décomposition.

L'acide chlorhydrique se combine directement à la terpine et la change en dichlorhydrate :

$$C^{20}H^{16}(H^2O^2)^2 + 2HCl = C^{20}H^{16}(HCl)^2 + 2H^2O^2.$$

Chauffée à 150° avec les acides organiques, elle fournit des éthers. Bouillie avec l'acide sulfurique étendu, elle perd les éléments de l'eau et se change en terpinol, $(C^{20}H^{16})^2H^2O^2$.

LIVRE TROISIÈME

ALCOOLS

CHAPITRE PREMIER

DES ALCOOLS EN GÉNÉRAL.

§ 1. — **Des alcools et des éthers.**

1. Dans l'ordre de la synthèse, l'étude des composés binaires, formés de carbone et d'hydrogène, doit être suivie par celle des composés ternaires, formés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. Nous allons donc apprendre à former les composés ternaires du carbone au moyen des carbures d'hydrogène. Dans cette nouvelle étude, les composés qui se présentent à nous en première ligne sont les alcools : formés au moyen des carbures d'hydrogène, ils servent à produire tous les autres principes : éthers, alcalis, aldéhydes, acides. Ils représentent une fonction propre à la chimie organique, où ils ont une importance égale à celle des bases et des oxydes dans la chimie minérale.

2. Les *alcools* sont des principes neutres, composés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, capables de s'unir directement avec les acides et de les neutraliser en formant des *éthers*; cette union est accompagnée par la séparation des éléments de l'eau. Soit l'éther acétique :

$$C^4H^6O^2 + C^4H^4O^4 = C^4H^4(C^4H^4O^4) + H^2O^2.$$

Réciproquement, les éthers peuvent fixer les éléments de l'eau et reproduire l'acide et l'alcool qui leur ont donné naissance.

Un alcool peut s'unir, en général, avec tous les acides et produire une série d'éthers correspondants, exactement comme un

oxyde métallique produit avec les mêmes acides toute une série de sels.

3. *Différences entre les éthers et les sels.* — Cependant les alcools ne doivent pas être confondus avec les bases minérales, pas plus que les éthers ne doivent être confondus avec les sels. Entre les éthers et les sels il existe des différences capitales, qui ne permettent pas d'assimiler entièrement les alcools à des bases minérales, ni les éthers à des sels véritables. Ces différences se manifestent dans les propriétés physiques des éthers, dans leur formation et dans leur décomposition.

Soit l'éther chlorhydrique, par exemple : c'est un composé liquide, parfaitement neutre, insoluble dans l'eau, qui ne le décompose pas dans les conditions ordinaires, volatil à 12°, doué d'une odeur agréable et pénétrante, etc... Ce sont là des propriétés physiques absolument différentes de celles des chlorures salins de la chimie minérale, du chlorure de potassium, par exemple.

Les propriétés chimiques ne diffèrent pas moins. Pour nous borner à une seule, le chlore contenu dans l'éther chlorhydrique ne peut pas être mis en évidence immédiate par les réactifs applicables aux chlorures. Il n'est pas précipité par le nitrate d'argent, ni par l'acétate de plomb, même en opérant sur des solutions alcooliques des deux substances, c'est-à-dire sur des solutions capables d'être mélangées. Cependant le chlore existe toujours dans le composé et peut reparaître : en effet, approchons une flamme du vase qui le contient, l'éther prend feu, avec une coloration verte caractéristique. En même temps, le nitrate d'argent contenu dans le verre se trouble peu à peu et donne lieu à un précipité de chlorure d'argent.

En général les éthers n'obéissent pas aux lois de Berthollet, du moins immédiatement. L'acide qu'ils renferment n'est pas déplacé de suite par un autre acide; l'alcool qui les a formés n'est déplacé immédiatement ni par un autre alcool ni par une base. Les éthers ne sont pas davantage susceptibles de donner lieu à des doubles décompositions immédiates, soit avec des sels, soit avec d'autres éthers.

4. *Rôle du temps.* — Bref, les propriétés de l'alcool et de l'acide sont en quelque sorte devenues latentes dans les éthers. Pour se manifester, elles exigent le concours du temps, c'est-à-dire d'une condition propre à la chimie organique et qui joue peu de rôle dans la plupart des réactions de la chimie minérale.

La même condition, c'est-à-dire le concours du temps, préside à la combinaison des acides avec les alcools. Tandis que l'acide acétique et la potasse se saturent à l'instant, dès qu'ils sont mis en contact, et quelle que soit la proportion d'eau dans laquelle ils sont dissous ; au contraire, l'acide acétique et l'alcool mélangés à équi-

valents égaux ne réagissent pas immédiatement. A la température ordinaire, on n'observe pas encore d'action sensible entre ces deux corps au bout de quelques heures. Cependant la réaction commence s'opérer peu à peu : au bout d'une semaine, 7 à 8 centièmes d'acide environ se trouvent changés en éther acétique. La combinaison continue ainsi à s'effectuer progressivement, pendant plusieurs années; elle continue, mais en se ralentissant toujours. Cette lenteur des réactions est d'autant plus remarquable que l'acide acétique et l'alcool, ainsi que l'eau et l'éther acétique produits par leur réaction, se dissolvent les uns les autres et forment un ensemble parfaitement homogène.

3. *Électrolyse.* Achevons de définir les alcools et les éthers par un nouveau caractère, qui semble lié avec les précédents. On sait que les sels dissous dans l'eau, ou bien encore les sels fondus, conduisent régulièrement le courant électrique; ils sont décomposés par lui, de telle façon que le métal se rend à l'un des pôles et le reste des éléments à l'autre pôle. Toute décomposition opérée par le courant se propage ainsi immédiatement dans l'intervalle qui sépare les deux pôles : c'est ce qu'on appelle la conductibilité électrolytique. Or les éthers ne conduisent pas le courant électrique ; ils ne sont pas susceptibles d'une électrolyse régulière; en un mot, l'équilibre, troublé sur un point, ne peut pas se rétablir aussitôt dans toute la masse du liquide, par la propagation instantanée des actions électriques. C'est là sans doute ce qui explique le rôle du temps dans les réactions éthérées et les différences capitales qui existent entre les éthers et les sels.

Nous avons dû nous étendre sur ces faits, parce qu'ils présentent une haute importance et qu'ils montrent tout d'abord dans quelle limite il est permis d'assimiler les composés organiques aux composés minéraux, et quels sont les caractères essentiels qui donnent aux substances de la chimie organique leur cachet original de neutralité apparente, à l'égard des sels comme des autres réactifs.

§ 2. — Classification des alcools.

Nous partagerons les alcools en cinq classes générales, savoir :

1re classe : Les *alcools proprement dits* ou *alcools d'oxydation.*
2e classe : Les *alcools d'hydratation.*
3e classe : Les *alcools secondaires et tertiaires.*
4e classe : Les *phénols.*
5e classe : Les *alcools à fonction mixte.*

Définissons chacune de ces classes.

§ 3. — 1re classe. — **Alcools d'oxydation ou alcools proprement dits.**

1. Ces alcools ont pour type l'alcool méthylique et l'alcool ordinaire. Ils dérivent des carbures d'hydrogène par addition d'oxygène. Cette addition n'a pas lieu directement; mais elle résulte de la substitution des éléments de l'eau à un volume égal d'hydrogène. Soit en effet le formène, C^2H^4, en remplaçant l'hydrogène, H^2, par un volume égal de vapeur d'eau, H^2O^2, on aura l'alcool méthylique, $C^2H^4O^2$:

Formène. . . . . $C^2H^2(H^2)$, Alcool méthylique. . . . . $C^2H^2(H^2O^2)$.

2. *Formation.* — Cette substitution ne s'opère point directement; en général il faut former d'abord un composé chloré :

$$C^2H^4 + Cl^2 = HCl + C^2H^3Cl;$$

ce qui revient à remplacer l'hydrogène, H^2, par l'acide chlorhydrique, HCl :

Formène. . . . . $C^2H^2(H^2)$, Éther chlorhydrique. . . . . $C^2H^2(HCl)$;

puis on remplace, par voie directe ou indirecte, les éléments de l'acide chlorhydrique par les éléments de l'eau :

Éther chlorhydrique. . . . . $C^2H^2(HCl)$ Alcool. . . . . $C^2H^2(H^2O^2)$.

Nous avons exposé cette méthode en parlant du formène (p. 68). Elle est applicable en principe à tous les carbures d'hydrogène.

3. *Dérivés.* — Les alcools proprement dits sont caractérisés, non-seulement par leur mode de formation, mais aussi par leurs réactions. Ainsi l'alcool ordinaire, $C^4H^4(H^2O^2)$, et ses congénères produisent régulièrement les dérivés suivants :

1° En s'unissant avec les acides, ils forment des *éthers*, par substitution des éléments d'un acide à ceux de l'eau dans l'alcool :

Alcool. $C^4H^4(H^2O^2)$,
Éther chlorhydrique.. . . . . $C^4H^4(HCl)$,
Éther acétique.. . . . . $C^4H^4(C^4H^4O^4)$;

2° En s'unissant à l'ammoniaque, ils forment des *alcalis*, par sub-

stitution des éléments de l'ammoniaque à ceux de l'eau dans l'alcool :

Alcool.	$C^4H^4(H^2O^2)$;
Ethylammine.	$C^4H^4(AzH^3)$;

3° En perdant les éléments de l'eau, ils forment des *carbures d'hydrogène* :

Alcool.	$C^4H^4(H^2O^2)$;
Éthylène.	$C^4H^4(-)$;

4° En perdant de l'hydrogène, ils forment des *aldéhydes* :

Alcool.	$C^4H^6O^2$;
Aldéhyde.	$C^4H^4O^2(-)$;

5° En échangeant les éléments de l'eau contre un volume égal d'oxygène, ils forment *des acides* :

Alcool.	$C^4H^4(H^2O^2)$;
Acide acétique.	$C^4H^4(O^4)$.

6° Traités par le chlore, ces mêmes alcools perdent d'abord de l'hydrogène sans subtitution, puis ils fournissent des dérivés substitués de l'aldéhyde. — L'acide nitrique ne les change pas en dérivés nitrés proprement dits, etc.

On voit, par ces faits, comment les alcools deviennent le point de départ de la formation des autres composés organiques.

§ 4. — Leurs ordres rangés par atomicité.

1. La classe des alcools d'oxydation, telle que nous venons de la définir, comprend un grand nombre de principes divers. Non-seulement à chaque carbure correspond un alcool distinct; mais on conçoit que l'on puisse déduire plusieurs alcools d'un même carbure, par des substitutions successives. Ainsi, par exemple, l'hydrure de propylène, C^6H^8, pourra fournir trois alcools distincts, selon que l'on remplacera dans ce carbure 2, 4 ou 6 équivalents d'hydrogène, H^2, $2H^2$ ou $3H^2$, par 2, 4 ou 6 volumes de vapeur d'eau, H^2O^2, $2H^2O^2$, $3H^2O^2$. Ces alcools existent en effet; en voici la liste :

Hydrure de propylène.	C^6H^8,
Alcool propylique.	$C^6H^6(H^2O^2)$,
Propylglycol.	$C^6H^4(H^2O^2)(H^2O^2)$,
Glycérine.	$C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(H^2O^2)$.

Chacune des molécules d'eau, ainsi introduites dans le principe hydrocarboné, peut être à son tour remplacée par un volune égal de vapeur d'un acide quelconque, ou d'ammoniaque, ou d'oxygène, etc.

2. De là le partage des alcools proprement dits en divers ordres, savoir :

1er ORDRE. — *Les alcools monoatomiques* :

$$C^{2n}H^{2p}O^2 \quad \text{ou} \quad C^{2n}H^{2p-2}(H^2O^2).$$

Ils sont engendrés par la substitution d'une molécule d'eau à un volume égal d'hydrogène; nous avons retracé plus haut le tableau de leurs dérivés : l'alcool ordinaire est le type de ces alcools.

2e ORDRE. — *Les alcools diatomiques* :

$$C^{2n}H^{2p}O^4 \quad \text{ou} \quad C^{2n}H^{2p-4}(H^2O^2)(H^2O^2).$$

Ils sont engendrés par la substitution de deux molécules d'eau à un volume égal d'hydrogène : le glycol, $C^4H^6O^4$ ou $C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2)$, est le type de ces alçools.

Ils sont susceptibles de reproduire deux fois chacune des réactions d'un alcool monoatomique, ou bien encore d'éprouver successivement deux de ces mêmes réactions.

3e ORDRE. — *Les alcools triatomiques* :

$$C^{2n}H^{2p}O^6 \quad \text{ou} \quad C^{2n}H^{2p-6}(H^2O^2)(H^2O^2)(H^2O^2).$$

Ils sont engendrés par la substitution de trois molécules d'eau à un volume égal d'hydrogène; la glycérine,

$$C^6H^8O^6 \quad \text{ou} \quad C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(H^2O^2)$$

est le type de ces alcools.

Ils sont susceptibles, soit d'éprouver trois fois chacune des réactions d'un alcool monoatomique, soit d'éprouver successivement trois de ces mêmes réactions. De là une multitude de dérivés distincts et très-importants, lesquels comprennent les corps gras naturels.

4e ORDRE. — *Les alcools tétratomiques*, $C^{2n}H^{2p}O^8$.

5e ORDRE. — *Les alcools pentatomiques*, $C^{2n}H^{2p}O^{10}$.

6e ORDRE. — *Les alcools hexatomiques*, $C^{2n}H^{2p}O^{12}$. La mannite, $C^{12}H^{14}O^{12}$, est le type de ces alcools : les sucres appartiennent aussi au même groupe.

Nous reviendrons dans une suite de chapitres distincts sur les alcools polyatomiques, nous bornant à parler ici des alcools monoatomiques.

§ 5. — Familles des alcools monoatomiques.

1. L'ordre formé par ces alcools se subdivise à son tour en familles, suivant le rapport entre le carbone et l'hydrogène.

1re famille. *Alcools éthyliques*. . . . . $C^{2n}H^{2n}(H^2O^2)$ ou $C^{2n}H^{2n+2}O^2$.

Elle comprend les espèces suivantes :

Alcool méthylique.	$C^2H^2(H^2O^2)$	ou	$C^2H^4O^2$,
Alcool ordinaire ou éthylique.	$C^4H^4(H^2O^2)$	ou	$C^4H^6O^2$,
Alcool propylique.	$C^6H^6(H^2O^2)$	ou	$C^6H^8O^2$,
Alcool butylique.	$C^8H^8(H^2O^2)$	ou	$C^8H^{10}O^2$,
Alcool amylique.	$C^{10}H^{10}(H^2O^2)$	ou	$C^{10}H^{12}O^2$,
Alcool caprylique ou hexylique. . . .	$C^{12}H^{12}(H^2O^2)$	ou	$C^{12}H^{14}O^2$,
Alcool œnanthylique ou heptylique. . .	$C^{14}H^{14}(H^2O^2)$	ou	$C^{14}H^{16}O^2$,
Alcool caprylique ou octylique.	$C^{16}H^{16}(H^2O^2)$	ou	$C^{16}H^{18}O^2$,
Alcool nonylique.	$C^{18}H^{18}(H^2O^2)$	ou	$C^{18}H^{20}O^2$,
Alcool caprique ou décylique..	$C^{20}H^{20}(H^2O^2)$	ou	$C^{20}H^{22}O^2$,
. . . .			
Alcool éthalique ou éthal.	$C^{32}H^{32}(H^2O^2)$	ou	$C^{32}H^{34}O^2$,
. . . .			
Alcool cérotique.	$C^{52}H^{52}(H^2O^2)$	ou	$C^{52}H^{54}O^2$,
. . . .			
Alcool mélissique..	$C^{60}H^{60}(H^2O^2)$	ou	$C^{60}H^{62}O^2$.

La progression régulière qui existe entre les formules de ces alcools se retrouve jusqu'à un certain point dans leurs propriétés.

En effet, les alcools méthylique, ordinaire et propylique sont liquides et mobiles; ils se mêlent avec l'eau en toutes proportions;

L'alcool butylique, déjà moins mobile, est fort soluble dans l'eau, mais il ne se mêle plus avec elle en toutes proportions;

L'alcool amylique est oléagineux et peu soluble dans l'eau; mais il se mêle avec l'alcool;

L'alcool caprylique est insoluble dans l'eau, tandis qu'il se mêle avec l'alcool;

Nous arrivons ainsi, par une variation graduelle, jusqu'à l'alcool éthalique, solide, cristallisé, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool; et enfin jusqu'à l'alcool mélissique, corps cireux, insoluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool.

2. La volatilité décroît aussi d'une manière progressive ; en effet :

L'alcool méthylique bout	à	66°,
L'alcool ordinaire	à	78,
L'alcool propylique	vers	96,
L'alcool butylique	à	108.
L'alcool amylique	à	132,
L'alcool caprylique	à	175.
....		
L'alcool éthalique	vers	360.

En général, pour chaque C^2H^2 ajouté à la formule d'un alcool, le point d'ébullition monte en moyenne de 19°; c'est à peu près le même chiffre que dans la série des carbures homologues (p. 27).

Ajoutons enfin que la formule de chacun des alcools éthyliques peut représenter autant de corps isomères qu'il existe de carbures isomères, représentés par la même formule que le générateur dudit alcool : cette remarque s'applique aussi aux familles suivantes.

2e famille. — *Alcools acétyliques*, $C^{2n}H^{2n-2}(H^2O^2)$.

Ils diffèrent des précédents par 2 équivalents d'hydrogène en moins :

Alcool acétylique	$C^4H^2(H^2O^2)$	ou	$C^4H^4O^2$,
Alcool allylique	$C^6H^4(H^2O^2)$	ou	$C^6H^6O^2$,
....			
Alcool mentholique (essence de menthe)	$C^{20}H^{18}(H^2O^2)$	ou	$C^{20}H^{20}O^2$.

3e famille. — *Alcools camphéniques*, $C^{2n}H^{2n-4}(H^2O^2)$.

Tous les alcools connus de cette famille répondent à une même formule, mais avec de nombreux cas d'isomérie :

Alcools campholiques	$C^{20}H^{16}(H^2O^2)$	ou	$C^{20}H^{18}O^2$.

4e famille. — *Alcools* $C^{2n}H^{2n-6}(H^2O^2)$.

5e famille. — *Alcools benzéniques*, $C^{2n}H^{2n-8}(H^2O^2)$.

Ces alcools se forment au moyen du toluène, $C^{14}H^8$, et des carbures homologues (p. 106) :

Alcool benzylique	$C^{14}H^6(H^2O^2)$	ou	$C^{14}H^8O^2$,
Alcool toluylique	$C^{16}H^8(H^2O^2)$	ou	$C^{16}H^{10}O^2$,
Alcool cumolique	$C^{18}H^{10}(H^2O^2)$	ou	$C^{18}H^{12}O^2$,
Alcool cyménique	$C^{20}H^{12}(H^2O^2)$	ou	$C^{20}H^{14}O^2$,
Alcool sycocérylique	$C^{36}H^{28}(H^2O^2)$	ou	$C^{36}H^{30}O^2$.

6e famille. — *Alcools cinnaméniques*, $C^{2n}H^{2n-10}(H^2O^2)$:

Alcool cinnamique	$C^{18}H^8(H^2O^2)$	ou	$C^{18}H^{10}O^2$,
Alcool cholestérique ou cholestérine	$C^{52}H^{42}(H^2O^2)$	ou	$C^{52}H^{44}O^2$.

Tels sont les alcools monoatomiques proprement dits.

§ 6. — 2e Classe. — Alcools d'hydratation.

1. Ces alcools sont isomériques avec ceux de la première classe; mais leur mode de formation et leur préparation sont différents. En effet, on les obtient par voie d'addition : on ajoute à un carbure incomplet les éléments de l'eau, sans qu'il y ait élimination d'hydrogène; telle est la formation de l'hydrate de propylène ou alcool isopropylique :

$$C^6H^6 + H^2O^2 = C^6H^6(H^2O^2).$$

Cette fixation des éléments de l'eau ne s'effectue pas en général directement, si ce n'est peut-être sur le térébenthène et ses isomères; mais elle a lieu par une suite de réactions intermédiaires. Par exemple, le carbure est uni directement avec un hydracide, l'acide iodhydrique spécialement:

$$C^6H^6 + HI = C^6H^6(HI);$$

puis on remplace l'hydracide par un oxacide, à l'aide d'une double décomposition :

$$C^6H^6(HI) + C^4H^3AgO^4 = C^6H^6(C^4H^4O^4) + AgI;$$

on remplace enfin l'oxacide par les éléments de l'eau, au moyen d'un alcali :

$$C^6H^6(C^4H^4O^4) + KHO^2 = C^6H^6(H^2O^2) + C^4H^3KO^4.$$

On peut encore unir le carbure directement avec l'acide sulfurique :

$$C^6H^6 + S^2H^2O^8 = C^6H^6(S^2H^2O^8);$$

puis décomposer par l'eau l'acide conjugué :

$$C^6H^6(S^2H^2O^8) + H^2O^2 = C^6H^6(H^2O^2) + S^2H^2O^8.$$

Nous avons décrit ces réactions (p. 60 et p. 81).

2. Les alcools d'hydratation retiennent certains caractères de leur origine. Ainsi on peut dire que les éléments de l'eau y sont contenus dans un état de combinaison moins intime que dans les alcools obtenus par substitution. En effet cette eau abandonne très-aisément le carbure auquel elle est unie. En d'autres termes ces alcools se scindent aisément en leurs générateurs. Cette scission a lieu sous l'in-

fluence d'une température de 200 à 300°, sous l'influence de l'acide sulfurique, dans le cours des doubles décompositions, etc.

3. Les alcools d'hydratation forment régulièrement les dérivés suivants :

1° Des éthers.	$C^6H^6(HCl)$ — $C^6H^6(C^4H^4O^4)$,
2° Des alcalis.	$C^6H^6(AzH^3)$
3° Des carbures.	$C^6H^6(-)$
4° Des aldéhydes (comparables à l'acétone). . .	$C^6H^6O^2(-)$.

Mais ils ne forment ni acides monobasiques, comparables à l'acide acétique; ni dérivés chlorés ou nitrés, par substitution pure et simple.

4. La classe des alcools d'hydratation se partage en plusieurs ordres, selon le nombre de molécules d'eau ajoutées aux carbures générateurs :

Alcools monoatomiques.	$C^{2n}H^{2m} + H^2O^2$,
Alcools diatomiques.	$C^{2n}H^{2m} + 2H^2O^2$,
Alcools triatomiques.	$C^{2n}H^{2m} + 3H^2O^2$, etc.

5. L'ordre des alcools monoatomiques d'hydratation se subdivise à son tour en familles, suivant le rapport qui existe entre le carbone et l'hydrogène. Les termes de ces familles sont isomériques avec les alcools d'oxydation. Nous avons signalé différents de ces termes en parlant du propylène (p. 81), de l'amylène (p. 85), du térébenthène (p. 138). Nous ne reviendrons pas sur ces alcools d'hydratation, dont l'importance est bien moindre que celle des alcools proprement dits.

§ 7. — 3e classe. — Alcools secondaires et tertiaires.

1. Étant donné un aldéhyde, on peut fixer sur ce corps de l'hydrogène, de façon à reproduire l'alcool correspondant. Mais on peut aussi fixer sur ces mêmes aldéhydes un carbure d'hydrogène quelconque, occupant le même volume gazeux que l'hydrogène. On engendre ainsi un *alcool secondaire*.

Aldéhyde.	$C^4H^4O^2(-)$,
Alcool primaire.	$C^4H^4O^2(H^2)$,
Alcool secondaire.	$C^4H^4O^2(C^2H^4)$.

2. Un alcool secondaire peut engendrer des éthers, des alcalis, des carbures, et même des aldhéhydes (secondaires) ; parcequ'il peut

éprouver sous ce rapport les mêmes réactions qu'un alcool primaire ; mais il ne saurait engendrer un acide monobasique correspondant à l'acide acétique, parce que l'oxygène qui se fixe sur un seul et même carbure d'hydrogène dans la formation de l'acide acétique : $C^4H^4(O^4)$, au moyen d'un alcool primaire, se trouve réparti entre deux carbures différents, dans le cas d'un alcool secondaire; chacun de ces carbures s'oxyde pour son propre compte, d'où résultent deux acides correspondants :

$$C^4H^4O^2(C^2H^4) + O^8 = C^4H^4O^4 + C^2H^2O^4 + H^2O^2.$$

Les alcools secondaires sont identiques en général avec les alcools d'hydratation. Tel est l'alcool isopropylique, dont l'acétone est l'aldéhyde.

3. Cependant les aldéhydes secondaires, l'acétone par exemple, sont encore des composés incomplets. A ce titre ils peuvent fixer, soit de l'hydrogène, ce qui reproduit un alcool secondaire; soit un carbure d'hydrogène, ce qui engendre un *alcool tertiaire.*

Aldéhyde secondaire	$C^4H^4O^2(C^2H^2[-])$,
Alcool secondaire.	$C^4H^4O^2(C^2H^2[H^2])$,
Alcool tertiaire.	$C^4H^4O^2(C^2H^2[C^2H^4])$.

Nous ne parlerons pas davantage de cette classe d'alcools; mais il était nécessaire d'en signaler l'existence.

§ 8. — 4e classe. — **Phénols.**

1. La classe des phénols est d'une grande importance, soit dans l'industrie, soit dans la physiologie végétale. On les obtient au moyen des carbures analogues à la benzine, en substituant l'hydrogène, H^2, par un volume égal de vapeur d'eau, H^2O^2 :

Benzine. . . . $C^{12}H^4(H^2)$, Phénol. . . . $C^{12}H^4(H^2O^2)$.

2. *Formation.* — Cette substitution s'opère par l'intermédiaire d'un composé sulfurique ou carbonique du carbure. 1° Par exemple, la benzine peut être combinée d'abord avec l'acide sulfurique fumant :

$$C^{12}H^6 + S^2O^6 = C^{12}H^6S^2O^6;$$

puis, le sel de potasse de l'acide benzinosulfurique sera chauffé avec l'hydrate de potasse, ce qui fournit du phénol potassique, du sulfate et du sulfite. Nous avons signalé cette réaction (p. 100).

2° On peut aussi former l'acide benzinocarbonique, $C^{12}H^6+C^2O^4$, en faisant agir le sodium sur l'acide carbonique et la benzine bromée simultanément; puis on y substitue les éléments de l'eau, H^2O^2, à l'hydrogène, H^2; ce qui fournit un acide oxybenzoïque, $C^{14}H^6O^6$; enfin on décompose ce dernier par un alcali, en carbonate et phénol :

$$C^{14}H^6O^6 = C^{12}H^6O^2 + C^2O^4.$$

C'est encore là une méthode générale.

3. Les phénols forment régulièrement :

1° Des sels.	$C^{12}H^5KO^2$,
2° Des éthers.	$C^{12}H^4(C^4H^4O^4)$,
3° Des alcalis.	$C^{12}H^4(AzH^3)$.

Mais ils ne fournissent ni aldéhydes normaux, ni acides par oxydation; ils ne produisent point non plus de carbures simples par déshydratation.

Par contre. ils donnent naissance à des substitutions chlorées et nitrées régulières, ce qui n'arrive point avec les alcools dérivés des carbures forméniques, éthyléniques, etc.

Phénols chlorés.	$C^{12}H^5ClO^2$.	$C^{12}H^3Cl^3O^2$,
Phénols nitrés.	$C^{12}H^5(AzO^4)O^2$. . .	$C^{12}H^3(AzO^4)^3O^4$.

4. Les phénols se partagent en divers ordres, savoir :

1° Les *phénols monoatomiques*, $C^{2n}H^{2p}O^2$;

2° les *phénols diatomiques*, $C^{2n}H^{2p}O^4$;

3° les *phénols triatomiques*, $C^{2n}H^{2p}O^6$, etc.

5. Soit le premier ordre, celui des phénols monoatomiques :

$$C^{2n}H^{2p}O^2 \quad \text{ou} \quad C^{2n}H^{2p-2}(H^2O^2), \quad \text{dérivés de} \quad C^{2n}H^{2p-2}(H^2).$$

Première famille. Les phénols les plus hydrogénés qui soient connus dérivent des carbures benzéniques. Ils constituent la famille des *phénols benzéniques*, $C^{2n}H^{2n-8}(H^2O^2)$:

Phénol proprement dit.	$C^{12}H^6O^2$,
Phénol crésylique ou crésylol	$C^{14}H^8O^2$,
Phénol phlorylique.	$C^{16}H^{10}O^2$,
Phénol thymolique ou thymol.	$C^{20}H^{14}O^2$.

A chaque carbure benzénique isomère répond un ou plusieurs phénols qui en dérivent.

Les phénols sont également isomériques avec certains alcools, dérivés des mêmes carbures par des réactions différentes (p. 107).

Autres familles. On connait un phénol de la famille naphtalénique

$$C^{2n}H^{2n-14}(H^2O^2).$$

Naphtylol. . . . . $C^{20}H^8O^2$.

Les phénols polyatomiques seront signalés plus loin.

§ 9. — 5e classe. — Alcools à fonction mixte.

Ce sont les dérivés des alcools polyatomiques, modifiés par des réactions incomplètes. Parmi ces corps, on distingue :

1° Les *alcools-éthers.* — Ainsi la glycérine, alcool triatomique, en s'unissant avec 1 seul équivalent d'acide stéarique, engendre la monostéarine, qui est à la fois un *éther monoacide* et un *alcool diatomique* :

Glycérine . . . . $C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(H^2O^2)$,
Monostéarine . . . . $C^6H^2(C^{36}H^{36}O^4)(H^2O^2)(H^2O^2)$.

2° Les *alcools-aldéhydes.* Ainsi la saligénine, alcool diatomique, engendre par perte d'hydrogène l'aldéhyde salicylique, alcool aldéhyde :

Saligénine. . . . . $C^{14}H^4(H^2O^2)(H^2O^2)$,
Aldéhyde salicylique. . . . . $C^{14}H^4O^2(H^2O^2)(—)$.

3° Les *alcools-acides.* Tel est l'acide lactique, dérivé du propylglycol :

Propylglycol. . . . , ... $C^6H^4(H^2O^2)(H^2O^2)$,
Acide lactique. . . . . $C^6H^4(H^2O^2)(O^4)$.

4° *Les alcools-alcalis :*

Glycol. . . . . $C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2)$.
Alcali. . . . . , ... $C^4H^2(H^2O^2)(AzH^3)$.

Etc., etc.

Toutes ces fonctions mixtes jouent un rôle important dans la nature.

CHAPITRE DEUXIÈME

ALCOOL ORDINAIRE : $C^4H^6O^2$.

§ 1. — **Synthèse de l'alcool.**

L'alcool ordinaire est le plus anciennement connu et le plus répandu dans les usages domestiques et industriels; c'est le type des alcools. A ce titre nous présenterons son histoire avec quelques détails. L'alcool ordinaire est dit aussi *alcool vinique*, à cause de sa provenance; *alcool éthylique*, pour marquer sa relation étroite avec l'éthylène, ou encore, *hydrate d'oxyde d'éthyle* ou *hydrate d'éthylène*.

La synthèse de l'alcool peut être effectuée par l'union de l'éthylène avec les éléments de l'eau. On forme d'abord soit un éther d'hydracide (p. 58) :

$$\underset{\text{Éthylène.}}{C^4H^4} + \underset{\text{Acide iodhydrique.}}{HI} = \underset{\text{Éther iodhydrique;}}{C^4H^4(HI),}$$

soit un composé sulfurique (p. 60) :

$$\underset{\text{Éthylène.}}{C^4H^4} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{S^2H^2O^8} = \underset{\text{Acide éthylsulfurique.}}{C^4H^4(S^2H^2O^8).}$$

Puis on remplace les éléments de l'acide par les éléments de l'eau, de façon à obtenir l'alcool, $C^4H^4(H^2O^2)$.

On peut encore substituer l'acide chlorhydrique, HCl, à l'hydrogène, H^2, dans l'hydrure d'éthylène, C^4H^6; ce qui fournit l'éther chlorhydrique, $C^4H^4(HCl)$; puis on change ce chlorhydrate en acétate, et l'acétate en hydrate, c'est-à-dire en alcool, $C^4H^4(H^2O^2)$. Nous avons exposé en détail ces diverses synthèses. (p. 67 et 68.)

§ 2. — **Formation de l'alcool par analyse.**

Un grand nombre de composés organiques peuvent donner naissance à l'alcool, lorsqu'on les traite convenablement.

1° Tels sont les éthers de l'alcool : bouillis avec une solution alcaline, ils reproduisent l'alcool; soit l'éther acétique :

$$C^4H^4(C^4H^4O^4) + KO, HO = C^4H^4(H^2O^2) + C^4H^3KO^4.$$

2° L'aldéhyde, $C^4H^4O^2$, régénère l'alcool sous l'influence de l'hydrogène naissant :

$$C^4H^4O^2 + H^2 = C^4H^6O^2.$$

3° L'éthylammine, C^4H^7Az, traitée par l'acide nitreux, fournit de l'éther nitreux, puis de l'acool :

$$C^4H^4(AzH^3), HCl + 2(AzO^3, HO) = C^4H^4(AzO^3, HO) + Az^2 + 2H^2O^2.$$

4° L'acide acétique, $C^4H^4O^4$, chauffé à 280° avec l'acide iodhydrique, c'est-à-dire traité par l'hydrogène naissant, se change entièrement en hydrure d'éthylène, C^4H^6 (p. 75) :

$$C^4H^4O^4 + 3H^2 = C^4H^6 + 2H^2O^2,$$

et ce carbure peut être changé ensuite en alcool, comme plus haut.

L'acide iodhydrique agit de la même manière sur la plupart des composés qui renferment 4 équivalents de carbone : ces composés peuvent donc reproduire l'alcool.

Toutes ces réactions présentent un caractère de généralité dans l'étude des alcools. La suivante est plus spéciale.

5° On obtient l'alcool en soumettant un sucre $C^{12}H^{12}O^{12}$, à l'action de la levûre de bière. Cette substance détermine la production de l'alcool et de l'acide carbonique :

$$C^{12}H^{12}O^{12} = 2C^4H^6O^2 + 2C^2O^4.$$

§ 3. — **Fermentation alcoolique.**

1. Dans les arts, l'alcool n'a jamais été préparé jusqu'ici que par une seule voie, je veux dire en distillant les liqueurs fermentées, et celles-ci doivent en grande partie leurs propriétés enivrantes à l'alcool qu'elles renferment. Le vin, la bière, le cidre, le poiré, les vins d'érable, de dattes, de palmier, l'hydromel, etc., résultent de la fermentation de certains jus sucrés, ou d'autres produits naturels.

Or toutes ces liqueurs peuvent être représentées par des propor-

tions variables d'alcool, d'eau et de principes divers, lesquels communiquent à ces différents liquides leur odeur et leur saveur caractéristiques.

L'industrie détermine également, par des procédés qui lui sont propres la fermentation des jus de betterave, de sorgho, etc., et même celle de la fécule et du blé, dans le but d'en extraire ensuite l'alcool.

Toutes ces fermentations ont lieu soit aux dépens des glucoses du jus de raisin, soit aux dépens des sucres analogues, soit enfin aux dépens des substances transformables en glucose. Entrons dans plus de détail.

2. Pour simplifier, soit du sucre de raisin $C^{12}H^{12}O^{12}$; ajoutons à ce sucre dissous dans l'eau une petite quantité de levûre de bière, c'est-à-dire une matière spéciale, constituée par des cellules organisées, qui représentent un végétal cryptogame (*mycoderma cerevisiæ*). Cette levûre détermine la décomposition du sucre, en vertu d'une action qui n'est pas bien connue. Un gaz se dégage en abondance, c'est de l'acide carbonique, en même temps que la température de la liqueur s'élève jusqu'à 35° et même 40°. Au bout de quelques jours la fermentation est terminée; on trouve alors de l'alcool dans la liqueur et le sucre a disparu.

La principale métamorphose qui s'est produite répond à la formule suivante :

$$C^{12}H^{12}O^{12} = 2C^4H^6O^2 + 2C^2O^4.$$

L'équivalent du sucre de raisin étant 180 et celui de l'alcool 46, on voit que pour 180 parties de sucre, il doit se produire à peu près 92 parties d'alcool, c'est-à-dire près de la moitié en poids du sucre.

Mais cette équation n'est qu'approximative; divers produits accessoires, tels que la glycérine et l'acide succinique, se formant en petite quantité.

3. Si au lieu du sucre de raisin, on fait fermenter le sucre de canne, il fixe d'abord les éléments de l'eau et se transforme en un mélange de glucose et de lévulose, deux sucres isomères entr'eux :

$$C^{24}H^{22}O^{22} + H^2O^2 = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{12}H^{12}O^{12};$$

lesquels éprouvent tous deux la même décomposition dans le phénomène de la fermentation alcoolique.

Cette première transformation du sucre de canne a lieu sous l'influence d'un ferment particulier, contenu dans les cellules de la levûre, soluble dans l'eau et non organisé. Elle précède toujours la métamorphose alcoolique du sucre de canne.

4. Ajoutons enfin que la levûre de bière, en sa qualité d'être organisé, peut se multiplier, si elle rencontre dans le jus sucré des aliments convenables, tels que des matières azotées et des phosphates : c'est ce qui arrive notamment pendant la fermentation de la bière. Sinon la levûre se détruit, en subissant certaines transformations, qui la rendent impropre à provoquer de nouveau la fermentation.

Telle est donc la première phase dans la préparation de l'alcool : fermentation alcoolique des glucoses.

§ 4. — Distillation des liqueurs alcooliques.

1. Disons maintenant comment on peut obtenir l'alcool pur, en le séparant de l'eau et des autres principes auxquels il est mélangé dans les liqueurs fermentées.

A cet effet on a recours à la distillation. L'alcool bout à 78°, l'eau à 100°. Si donc on distille une liqueur alcoolique, l'alcool doit se volatiliser le premier et l'eau ensuite.

Cependant les choses ne se passent pas tout à fait ainsi. L'alcool distille bien en premier lieu; mais il est mêlé d'eau, parce que l'eau possède à la température de l'ébullition de l'alcool une tension de vapeur assez considérable. A mesure que le départ de l'alcool s'opère, le point d'ébullition du mélange s'élève et il distille un alcool de moins en moins concentré.

Pour séparer de l'alcool une plus grande quantité d'eau, il faut répéter la distillation des premiers produits obtenus : on obtiendra ainsi un alcool plus fort et dont le titre, par une suite de distillations, pourra monter jusqu'à 92 ou 93 centièmes; mais cette richesse alcoolique de la liqueur ne peut être dépassée par la voie des distillations ordinaires, attendu qu'elle est déterminée par le rapport des tensions des deux vapeurs mélangées. Ce rapport ne saurait être nul et il ne diffère pas beaucoup du rapport des tensions des deux vapeurs envisagées séparément.

2. Pour obtenir un alcool plus concentré, il convient donc de diminuer le rapport qui existe, dans le mélange, entre la tension de vapeur de l'eau et celle de l'alcool; or les théories physiques montrent que ce résultat peut être atteint en abaissant la température à laquelle se forment lesdites vapeurs. On peut y parvenir en distillant le mélange sous une pression inférieure à la pression atmosphérique.

3. Dans l'industrie, on opère d'un seul coup la préparation de l'alcool concentré, à l'aide d'un appareil dont les effets, assez com-

pliqués comme il arrive souvent dans la pratique, équivalent à ceux d'une série de distillations.

Cet appareil se compose d'une chaudière, où l'on fait bouillir le liquide, et d'une suite de récipients, superposés sous forme de colonne et communiquant entr'eux. La vapeur arrive d'abord dans le récipient inférieur, où se condense le mélange d'eau et d'alcool qui se serait produit par une simple distillation. Mais l'afflux continuel d'une nouvelle quantité de vapeur élève la température du liquide condensé d'abord et finit par déterminer son ébullition, laquelle se produit à une température plus basse que dans la chaudière, puisque le liquide est plus riche en alcool.

La nouvelle vapeur ainsi formée s'élève dans le second récipient, et s'y condense, en formant un mélange d'alcool et d'eau, plus riche en alcool que le liquide du premier récipient.

Bientôt ce second mélange, échauffé par l'afflux des vapeurs, entre en ébullition à son tour, et il le fait à une température plus basse; il envoie dans le troisième récipient une vapeur encore plus riche en alcool, et ainsi de suite.

On obtient donc d'un seul coup, et sans avoir besoin d'une plus grande quantité de chaleur, c'est à dire de combustible que pour une seule distillation, l'alcool à un degré de concentration élevé, lequel semblerait devoir exiger plusieurs opérations successives.

Il y a plus : la vapeur condensée dans les récipients supérieurs s'étant trouvé mélangée d'air lors de sa formation, est produite avec une tension inférieure à la pression atmosphérique, ce qui lui permet de parvenir à un degré de spirituosité supérieur à celui qu'on réaliserait par de simples distillations : ce degré peut atteindre 95 centièmes et même au delà.

§ 5. — **Préparation de l'alcool anhydre.**

1. Pour obtenir l'alcool privé d'eau, il faut recourir à des agents chimiques. Les seuls moyens vraiment efficaces et utiles consistent dans l'emploi de la chaux, de la baryte, ou de la potasse récemment fondue, et surtout des deux dernières. Cependant en général on a recours à la chaux qui est à meilleur marché.

On fait digérer l'alcool sur la chaux vive, pendant vingt-quatre heures environ : la chaux absorbe l'eau et se délite. En distillant ensuite au bain-marie, dans une cornue ou dans un alambic adapté à un serpentin, on obtient l'alcool distillé dans un grand état de

pureté. Cependant, lorsqu'on opère sur des quantités considérables, ce mode de procéder entraîne quelque perte, parce que l'alcool forme avec la chaux une combinaison fixe (alcoolate de chaux). En chauffant ensuite la masse à feu nu, on peut en effet en retirer encore une assez grande quantité d'alcool; mais il faut se garder de réunir ce produit au premier, car il renferme des matières empyreumatiques. Dans tous les cas, l'alcool rectifié une seule fois sur la chaux n'est pas absolument anhydre : il retient encore un ou deux centièmes d'eau.

2. Quand on veut avoir l'alcool parfaitement absolu, on a recours à la potasse récemment fondue dans des creusets d'argent; on la fait digérer avec l'alcool déjà concentré, jusqu'à ce qu'elle soit dissoute; puis on distille à feu nu, ce qui exige une température un peu élevée. Cependant il faut avoir soin qu'elle demeure toujours inférieure à 200°, sans quoi, la potasse attaquant l'alcool auquel elle est en partie combinée, fournirait de l'hydrogène et de l'acétate de potasse. On obtient ainsi l'*alcool absolu*. — Quant à l'alcool retenu par la potasse, on le retire en ajoutant de l'eau et en distillant : la liqueur aqueuse, concentrée ensuite dans un vase d'argent, fournit la potasse dite à l'alcool.

3. Pour opérer avec une certitude complète la séparation des moindres traces d'eau contenues dans l'alcool, au lieu d'employer la potasse, il est préférable d'avoir recours à la baryte, dont l'emploi porte avec lui son contrôle. En effet, la baryte forme avec l'alcool un alcoolate, $C^4H^5BaO^2$, très-soluble dans l'alcool anhydre, mais que la moindre trace d'eau précipite. On fait donc digérer l'alcool, déjà très-concentré, sur la baryte, jusqu'à ce qu'elle se dissolve abondamment dans l'alcool; ce qui est accusé par la teinte jaunâtre acquise par ladite liqueur; puis on distille au bain-marie la dissolution, et l'on obtient de l'alcool absolument pur et anhydre.

La distillation précédente doit être effectuée avec précaution et au bain-marie, pour éviter les soubresauts. En effet, la chaleur précipite dans la liqueur l'alcoolate de baryte, composé beaucoup moins soluble à chaud qu'à froid, sous la forme d'une poudre grenue et cristalline.

Tel est le moyen le plus assuré pour préparer l'alcool tout à fait anhydre.

§ 6. — Propriétés physiques.

1. L'alcool est liquide, incolore et très-fluide. Le froid ne le solidifie pas, mais il devient visqueux à —80°. Il entre en ébullition à 78°.

Sa densité est de 0,808 à 0°; 0,7955 à 15°. Sa tension de vapeur est de 44mm à 20°. Sa chaleur spécifique à 20° est 0,60. Un gramme d'alcool absorbe 214 calories pour se réduire en vapeur à 78°.

2° L'alcool brûle avec une flamme jaunâtre. Un équivalent d'alcool (46 gr.) dégage en brûlant 321,000 calories.

La formation d'un équivalent d'alcool avec les éléments

$$C^4 + H^6 + O^2 = C^4H^6O^2$$

dégage 74,000 calories. La formation de l'alcool par l'union de l'éthylène et de l'eau produit 13,000 calories. Enfin dans la fermentation alcoolique, il se dégage pour un équivalent de sucre, $C^{12}H^{12}O^{12}$, 71,000 calories. Telles sont les quantités de chaleur qui répondent à la formation de l'alcool dans diverses circonstances.

3. *Action de l'eau.*— L'alcool se mêle à l'eau en toutes proportions. Le mélange éprouve une contraction, qui est maximum quand le mélange est fait dans les proportions de 52,3 volumes d'alcool et de 47,7 d'eau, à 15° : il en résulte 96,35 volumes, au lieu de 100.

Pour faire cette expérience, on superpose les deux liquides dans un tube très-allongé; on marque le point d'affleurement. En agitant, les deux liquides se mélangent et l'on observe une diminution très-apparente du volume, diminution d'autant plus frappante qu'elle est accompagnée d'un dégagement de chaleur très-sensible qui tend à dilater la liqueur. Cette contraction joue un rôle important dans l'alcoométrie.

Au moment du mélange des deux liquides apparaissent des bulles gazeuses : elles sont dues au dégagement des gaz, dissous séparément dans l'eau et dans l'alcool, gaz qui sont moins solubles dans le mélange de ces deux liquides. C'est là un phénomène général pour les gaz solubles dans l'eau et dans l'alcool.

En raison d'une diminution analogue dans la solubilité moyenne des corps, l'addition de l'eau à l'alcool fait apparaître certaines substances dissoutes dans l'alcool; c'est ainsi que les huiles contenues dans les alcools de mauvais goût peuvent être reconnues par le louche permanent des liqueurs. Pour manifester certaines huiles essentielles, on peut verser l'alcool dans la main; l'alcool s'évapore d'abord, l'huile essentielle se concentre et son odeur s'exalte. Au moyen de ces deux épreuves (addition d'eau, évaporation à froid) on peut reconnaître l'origine de l'alcool, s'il provient, par exemple, de la fermentation des betteraves, des grains, etc.

Exposé à l'air, l'alcool absolu en attire l'humidité.

Quoique l'alcool soit très-soluble dans l'eau, il peut être séparé de

ce menstrue à froid, sous la forme d'une couche liquide, par certaines substances très-avides d'eau, telles que le carbonate de potasse, la potasse caustique, le sulfate de manganèse, etc. Le carbonate de potasse est surtout efficace. Au contraire, le chlorure de calcium n'opère pas de séparation entre l'alcool et l'eau.

4. *Rôle de l'alcool comme dissolvant.* — Les propriétés dissolvantes de l'alcool sont souvent utilisées dans l'analyse immédiate. Voici quelques généralités à cet égard.

1° L'alcool ne dissout pas les sels à oxacides minéraux, par exemple les sulfates, les borates, les silicates, les phosphates ; mais il dissout en général les sels haloïdes, chlorures, bromures, iodures, ainsi que les azotates, formés par les métaux, par les oxydes terreux, et même par certains oxydes alcalins.

2° Il arrive souvent que deux corps, dont les réactions ont une grande analogie, peuvent être distingués et séparés en les transformant en sels de même genre, et en traitant le mélange de ces sels par l'alcool. C'est ainsi que l'on peut séparer le chlorure de strontium, soluble dans l'alcool absolu, du chlorure de baryum qui y est insoluble.

3° Certains sels forment avec l'alcool des composés analogues aux hydrates salins. Tels sont :

Le chlorure de calcium.	$CaCl + 2C^4H^6O^2$,
Le chlorure de zinc.	$ZnCl + C^4H^6O^2$,
Le nitrate de magnésie..	$AzO^5,MgO + 5C^4H^6O^2$,

Etc., etc.

La potasse, la soude, la baryte sont fort solubles dans l'alcool absolu. Mais l'alcool ordinaire ne dissout que les deux premières bases. L'alcool dissout aussi les acides en général.

4° Les actions dissolvantes propres de l'alcool s'exercent surtout à l'égard des substances organiques. C'est ainsi que l'alcool se mêle avec l'éther, avec les essences, et avec divers carbures, s'il est absolu. Même l'alcool ordinaire dissout les essences et les résines en grande quantité.

Il agit également sur les alcalis organiques et sur les corps gras, surtout sur les corps gras acides ; les corps gras neutres et les huiles grasses sont bien moins solubles dans l'alcool, à l'exception de l'huile de ricin qui se dissout dans l'alcool en toutes proportions.

5. Signalons enfin l'action dissolvante que l'alcool exerce à l'égard des gaz. Cette action est généralement plus marquée que celle de l'eau. Ainsi un litre d'alcool absolu dissout à 10° : 123 cent. cubes

d'azote; 284 cent. cubes d'oxygène; 68 cent. cubes d'hydrogène; 3,500 cent. cubes d'acide carbonique, etc.

§ 7. — **Alcoométrie.**

1. L'alcool étant employé fréquemment et sous divers degrés de concentration dans l'industrie et dans les usages domestiques, il est très-important de savoir titrer les liqueurs alcooliques. Diverses méthodes peuvent être employées à cet objet : les unes sont fondées sur la séparation directe de l'alcool et de l'eau à la température ordinaire; d'autres sur la détermination de certaines propriétés physiques, telles que la densité, le point d'ébullition, la distillation, la tension de vapeur, etc.

2. Nous avons déjà indiqué comment on peut séparer à froid l'alcool de l'eau à laquelle il est mélangé, par l'addition du carbonate de potasse cristallisé (p. 61). Mais ce procédé n'est pas d'une grande exactitude quantitative, et en outre il ne s'applique pas commodément à des liqueurs très-compliquées, telles que le vin. Il faut donc recourir à un procédé plus précis.

3. Le seul qui ait été consacré par l'usage est celui qui repose sur les densités, combiné avec la distillation. Il est fondé sur ce principe que l'eau ayant une densité supérieure à celle de l'alcool, un mélange des deux liquides présente une densité comprise entre celles de ces corps isolés.

On peut mesurer ladite densité par la méthode du flacon et comparer le nombre obtenu avec une table dressée à l'avance et à l'aide d'expériences directes, pour tous les mélanges possibles d'eau et d'alcool. Mais il est plus expéditif d'employer un aréomètre particulier, nommé *alcoomètre centésimal*, lequel donne immédiatement et en centièmes le volume d'alcool que renferme le mélange.

Le 0° correspond à l'eau pure et se trouve à la naissance de la tige; le point 100 correspond à l'alcool absolu et se trouve à la partie supérieure. Les points intermédiaires ont été fixés directement, en déterminant les points d'affleurement dans diverses liqueurs de composition connue : c'est donc une graduation empirique.

Il est nécessaire de procéder ainsi par expérience et non par calcul, en raison de l'existence d'une certaine contraction, variable avec les divers mélanges d'alcool et d'eau. Ce phénomène se traduit par la longueur variable des degrés de l'instrument.

La graduation doit être faite à la température de 15°. Il est donc nécessaire, dans l'emploi de l'alcoomètre, soit de ramener à ce

point la température du liquide mis en expérience, soit de faire une correction donnée par des tables. On peut encore calculer la correction par la formule suivante :

$$x = c \pm 0,4t;$$

x est la richesse réelle en alcool, c celle qui a été donnée par l'instrument, t le nombre de degrés de température au-dessus ou au-dessous de 15° ; on prend le signe +, quand t est au-dessous de 15°, et le signe —, quand t est au-dessus.

Les indications de l'alcoomètre expriment le volume de l'alcool contenu dans 100 volumes du mélange. Pour avoir la composition en poids, il faut multiplier le volume de l'alcool trouvé par 0,7955 et diviser le produit par la densité du liquide analysé.

4. La méthode qui vient d'être décrite est applicable directement à tout mélange d'alcool et d'eau purs. Mais elle ne l'est immédiatement ni au vin, ni à des alcools rendus impurs par d'autres substances que l'eau. Le vin, en effet, est un mélange fort complexe : il renferme non-seulement de l'eau et de l'alcool, matières principales, mais aussi des substances colorantes, du bitartrate de potasse, des phosphates, de la glycérine, divers sels, divers éthers, des traces de sucre, etc. Parmi ces substances, les unes sont plus denses que l'eau; les autres sont moins denses ; enfin leurs proportions respectives sont extrêmement variables.

5. Cependant dans un mélange alcoolique, tel que le vin, les liquides analogues, l'eau-de-vie, etc., l'alcool et l'eau peuvent être regardés comme les seuls corps volatils qui existent en proportion sensible.

Pour doser l'alcool, il suffit donc de distiller le liquide : l'alcool passe d'abord, mêlé avec une certaine quantité d'eau : le reste de l'eau et les substances fixes demeurent dans l'alambic. Voici comment on opère.

Dans un petit alambic on introduit 300 cent. cubes de la liqueur à essayer et on distille. Le liquide qui se condense dans le serpentin est reçu par une éprouvette graduée en centimètres cubes. On arrête la distillation lorsqu'on a recueilli 100 cent. cubes, c'est-à-dire le tiers du volume employé. Ce tiers renferme en général tout l'alcool. On ramène alors la liqueur à 15°, puis on y plonge l'alcoomètre pour déterminer le contenu en alcool. Le 1/3 du titre trouvé représente la richesse en alcool de la liqueur soumise à l'essai.

Si la liqueur était très-riche en alcool, il faudrait en distiller la moitié, ou les 2/3, et prendre ensuite la moitié ou les deux tiers du titre trouvé.

Examinons maintenant les réactions que l'alcool éprouve de la part de la chaleur et des principaux corps simples ou composés.

§ 8. — Action de la chaleur.

1. L'alcool, soumis à l'action de la chaleur, n'éprouve point de décomposition, jusqu'au rouge sombre et même au delà. Cependant, à une température qui n'atteint pas encore celle du ramollissement du verre, c'est-à-dire vers 500 à 600°, il commence à se décomposer.

En opérant dans un tube rouge de feu, on obtient une série de produits, d'abord simples, puis dérivés les uns des autres, suivant la progression ordinaire des actions pyrogénées. Voici le résumé de ces réactions :

2. *Premiers produits.* — Une partie de l'alcool se résout en eau et éthylène :

$$C^4H^6O^2 = C^4H^4 + H^2O^2.$$

Une autre partie fournit de l'aldéhyde et de l'hydrogène :

$$C^4H^6O^2 = C^4H^4O^2 + H^2.$$

3. *Produits dérivés.* — 1° L'*éthylène*, à son tour, se décompose presque aussitôt en acétylène et hydrogène :

$$C^4H^4 = C^4H^2 + H^2.$$

L'acétylène, d'une part, fournit de la benzine, $C^{12}H^6$, et les autres carbures qui résultent de sa condensation progressive, entre autres la naphtaline, $C^{20}H^8$ (p. 44); ce sont des produits de 4e et de 5e ordre, par rapport à l'alcool.

L'hydrogène, d'autre part, agit sur une partie de l'éthylène pour former de l'hydrure d'éthylène :

$$C^4H^4 + H^2 = C^4H^6,$$

lequel se résout partiellement, et pour son propre compte, en formène et acétylène :

$$2C^4H^6 = 2C^2H^4 + C^4H^2 + H^2,$$

etc.

2° L'*aldéhyde* fournit aussi, d'une part, de l'acétylène et de l'eau :

$$C^4H^4O^2 = C^4H^2 + H^2O^2;$$

d'autre part, du formène et de l'oxyde de carbone :

$$C^4H^4O^2 = C^2H^4 + C^2O^2.$$

Cet oxyde de carbone change enfin une partie de l'eau en acide carbonique et hydrogène :

$$C^2O^2 + H^2O^2 = C^2O^4 + H^2.$$

On voit comment l'alcool fournit, en définitive, sous l'influence de la chaleur, un grand nombre de composés distincts. Mais, quelle qu'en soit la multiplicité, tous ces corps sont produits par des chaînes régulières de réactions simples.

§ 9. — Action de l'hydrogène.

L'alcool peut être privé de son oxygène par l'hydrogène naissant et changé en *hydrure d'éthylène.*

$$C^4H^6O^2 - O^2 = C^4H^6.$$

Il suffit de le chauffer à 280° avec une solution aqueuse d'acide iodhydrique saturée à froid. Sous cette influence, l'alcool est changé d'abord, et dès la température ordinaire, en éther iodhydrique, C^4H^5I, lequel se transforme ensuite en hydrure d'éthylène, C^4H^6 :

$$C^4H^6O^2 + HI = C^4H^5I + H^2O^2,$$
$$C^4H^5I + HI = C^4H^6 + I^2.$$

§ 10. — Action de l'oxygène libre.

1. A une haute température, l'alcool est brûlé complétement par l'oxygène libre, avec une flamme peu éclairante : il y a production de vapeur d'eau et d'acide carbonique.

2. Si l'on fait intervenir l'oxygène libre à une température plus basse, il peut agir sur l'alcool, mais avec l'intervention de conditions spéciales, telles que la présence du platine ou de certains

ferments. Il donne d'abord naissance à l'*aldéhyde*, $C^4H^4O^2$, par simple perte d'hydrogène :

$$C^4H^6O^2 + O^2 = C^4H^4O^2 + H^2O^2;$$

puis à l'*acide acétique*, $C^4H^4O^4$, par addition ultérieure d'oxygène :

$$C^4H^4O^2 + O^2 = C^4H^4O^4.$$

Ce sont là les produits primitifs; mais chacun d'eux est susceptible de s'unir directement à l'alcool pour son propre compte. On observe donc simultanément les produits de cette union, c'est-à-dire l'*éther de l'aldéhyde* (*acétal*) :

$$C^4H^4O^2 + 2C^4H^6O^2 - H^2O^2 = C^{12}H^{14}O^4 = C^4H^4(C^4H^4O^2[C^4H^6O^2]),$$

et l'*éther acétique* :

$$C^4H^4O^4 + C^4H^4(H^2O^2) = C^4H^4(C^4H^4O^4) + H^2O^2.$$

Il y a là un enchaînement de réactions, analogue à celui des phénomènes pyrogénés.

Tels sont les produits normaux de l'oxydation de l'alcool à basse température, soit par l'oxygène libre, soit, comme nous le verrons bientôt, par l'oxygène naissant.

3. Entrons maintenant dans quelques détails sur la réaction de l'oxygène libre.

Si l'on chauffe au rouge une lame de platine, de façon à la purifier des poussières organiques adhérentes, et qu'on la suspende ensuite dans l'atmosphère supérieure d'un verre contenant de l'alcool, la vapeur d'alcool s'oxyde régulièrement, et la chaleur se développe en quantité assez considérable pour maintenir le platine incandescent. On réalise encore cette expérience avec une lampe à alcool, dont la mèche est surmontée d'une spirale en platine. Si l'on opère dans l'obscurité, on voit le platine entouré d'une auréole bleuâtre et phosphorescente.

On peut régulariser l'expérience et en accumuler les produits, en opérant au moyen du noir de platine. Le noir de platine donne même lieu à une réaction si vive, que l'alcool versé sur cette substance s'enflamme aussitôt. Mais en l'humectant d'avance légèrement avec de l'eau, l'oxydation s'opère sans incandescence. Elle donne naissance à de l'aldéhyde et à de l'acide acétique; ce dernier corps sera prédominant, si l'oxydation se prolonge. Si l'on opère en outre en présence d'une grande quantité d'eau, les composés éthérés ne se produiront qu'en très-petite quantité.

§ 11. — Fermentation acétique.

1. *Vinaigre.* — C'est en vertu d'une réaction semblable que l'acide acétique prend naissance, dans la fabrication du vinaigre. En effet, le changement du vin en vinaigre est dû à un phénomène d'oxydation produit par l'oxygène de l'air, cet oxygène étant condensé avec l'intermédiaire de certains agents comparables au noir de platine. Ladite réaction est produite par des végétaux cryptogamiques. En effet pendant l'acétification, on aperçoit une pellicule organisée se propager à la surface du liquide (mère du vinaigre, *mycoderma aceti*). La présence de ce cryptogame est indispensable pour que l'acétification se produise : il fixe d'abord l'oxygène de l'air et le transmet à mesure à l'alcool.

2. Dans l'industrie on fait passer le vin sur des copeaux de hêtre, très-divisés et imprégnés de ferments ; ils sont contenus dans un tonneau à double fond. La transformation de l'alcool en acide acétique se fait ainsi sous la triple influence des ferments, de l'oxygène, de l'eau et d'une température de 30 à 35° ; laquelle se développe spontanément dans les appareils, sous l'influence de l'oxydation même.

3. On peut même se borner à introduire le vin, par portions successives, dans un tonneau déjà imprégné de ferments et contenant un peu de vinaigre. On laisse chaque fois un intervalle de plusieurs jours. On maintient les tonneaux à une température de 25 à 30°. Au bout d'une quinzaine, on soutire le vinaigre, et on le remplace par une nouvelle proportion de vin (procédé d'Orléans).

§ 12. — Action des corps oxydants.

1. Au lieu d'employer l'oxygène libre, pour oxyder l'alcool, on peut se servir de l'oxygène naissant, c'est-à-dire employer les composés oxydants, tels que les peroxydes métalliques, ou les acides suroxygénés.

2. Soit, par exemple, l'*acide chromique*. Verse-t-on l'alcool sur cet acide cristallisé, l'action est si violente, que l'alcool prend feu. En modérant l'action, il se produit de l'aldéhyde, de l'acide acétique, etc.

Au lieu de faire agir l'acide chromique, on peut employer un mélange de bichromate de potasse, d'acide sulfurique et d'eau : les phénomènes se passent plus régulièrement et l'on obtient l'aldéhyde et l'acide acétique, ainsi que leurs éthers.

3. Le *permanganate de potasse* en solution acide fournit les mêmes produits qee l'acide chromique. En solution alcaline, il exerce une action plus puissante et forme non-seulement de l'acide acétique, mais aussi de l'acide oxalique, $C^4H^2O^8$.

4. Les produits de l'oxydation de l'alcool énumérés plus haut sont déjà assez nombreux et cependant les acides et les oxydes métalliques n'interviennent que pour leur oxygène. Il en serait autrement si les autres éléments des corps oxydants pouvaient entrer en réaction. L'*acide azotique* va nous offrir un exemple de cette espèce.

Si l'on mélange de l'alcool et de l'acide azotique fumant, la réaction est instantanée et extrêmement violente, à moins de prendre des précautions extraordinaires.

Dans le cas où l'acide est étendu, l'action se fait avec plus de lenteur, mais elle devient bientôt énergique, et le dégagement de vapeur nitreuse est assez brusque et assez abondant pour occasionner des explosions, si l'on opère dans des vases à orifices étroits.

Les produits de l'oxydation sont :

1° D'une part l'aldéhyde, $C^4H^4O^2$, l'acide acétique, $C^4H^4O^4$, et divers acides plus oxygénés que l'acide acétique et qui résultent de l'addition croissante de l'oxygène, tels que l'*acide glycollique*, $C^4H^4O^6$, l'*acide oxyglycollique*, $C^4H^2O^6$, l'*acide oxalique*, $C^4H^2O^8$, enfin l'*acide formique*, $C^2H^2O^4$, et l'*acide carbonique*, C^2O^4, sans préjudice des *éthers* de la plupart de ces acides. Tous ces corps résultent uniquement de l'action de l'oxygène sur l'alcool et des réactions consécutives qui en résultent.

2° D'autre part, l'éther nitreux prend naissance en abondance, par suite de la réduction de l'acide nitrique:

$$2C^4H^6O^2 + (AzO^5.HO) = C^4H^4O^2 + C^4H^4(AzO^3, HO) + 2H^2O^2.$$

Cette réduction, portée plus loin encore avec le concours du carbone de l'alcool, engendre même une petite quantité d'acide cyanhydrique :

$$C^4H^6O^2 + 2(AzO^5,HO) = C^2AzH + C^2O^4 + 5H^2O^2 + AzO^3, HO.$$

5. L'intervention des éléments nitriques est encore plus frappante lorsque l'on oxyde l'alcool par l'acide nitrique, en présence du nitrate d'argent ou du nitrate de mercure, circonstance dans laquelle prennent naissance, en même temps que les produits d'oxydation directe :

Le *fulminate d'argent*, $C^2(AzO^4)Ag^2Cy$,
ou le *fulminate de mercure*, $C^2(AzO^4)Hg^2Cy$,

composés insolubles et détonants, dont le maniement est très-dangereux.

6. L'*hydrate de soude* et l'*hydrate de potasse* jouent aussi le rôle d'agents d'oxydation à l'égard de l'alcool. Ils sont oxydants par l'eau qu'ils renferment et parce qu'ils tendent à amener la formation des acides : c'est ainsi que ces alcalis décomposent en général les matières organiques avec dégagement d'hydrogène.

En faisant passer des vapeurs d'alcool sur l'hydrate de soude légèrement chauffé, on obtient en effet de l'*acétate* de soude :

$$C^4H^6O^2 + NaO, HO = C^4H^3NaO^4 + 2H^2.$$

Cette réaction s'opère vers 250°. Elle est typique pour les alcools en général.

Au lieu d'employer l'hydrate de potasse ou de soude pur, substance qui fond et qui attaque le verre, on mélange cet alcali intimement avec de la chaux. On y réussit, par exemple, en éteignant la chaux vive, au moyen d'une lessive alcaline concentrée. On calcine le tout dans un creuset, pour chasser l'excès d'eau, et l'on obtient la matière désignée sous le nom de *chaux sodée* (ou *potassée*).

§ 13. — Action des corps halogènes.

1. *Chlore.* — Le chlore sec attaque très-énergiquement l'alcool absolu sous l'influence de la lumière solaire; il peut même donner lieu à une inflammation.

En modérant la réaction, on obtient :

1° De l'aldéhyde et de l'acide chlorhydrique :

$$C^4H^6O^2 + Cl^2 = C^4H^4O^2 + 2HCl.$$

Telle est l'action primitive. Mais elle est suivie de nouvelles transformations.

2° D'un côté une partie de l'hydracide s'unit à l'aldéhyde; une autre partie s'unit avec l'excès d'alcool, en produisant de l'éther chlorhydrique :

$$C^4H^4(H^2O^2) + HCl = C^4H^4(HCl) + H^2O^2.$$

D'un autre côté l'aldéhyde contracte combinaison : avec l'alcool, pour former une sorte d'éther, désigné sous le nom d'*acétal*; et avec l'éther chlorhydrique, d'où résulte un nouveau composé.

En même temps les éléments de l'eau, mis à nu par la production de l'éther chlorhydrique, interviennent pour oxyder une partie de l'alcool, avec formation d'acide acétique et de divers autres produits, qui résultent aussi de l'action du chlore humide.

3° Cependant l'action du chlore se poursuit sur chacun des corps qui viennent d'être signalés, en fournissant des dérivés par substitution. On voit par là combien est complexe l'action du chlore sur l'alcool. Les produits extrêmes de cette réaction, traités par l'acide sulfurique concentré, fournissent en abondance le *chloral*, composé qui répond à la formule $C^4HCl^3O^2$. Ce corps a pris quelque importance dans ces derniers temps, comme succédané des opiacés.

2. *Chloral.* — On le prépare en faisant arriver un courant rapide de chlore sec dans l'alcool absolu soigneusement refroidi. Quand l'absorption du chlore commence à se ralentir, on élève peu à peu la température, sans cesser le courant gazeux; on finit par chauffer le vase qui contient la substance dans un bain-marie bouillant. Le produit brut est agité avec deux fois son volume d'acide sulfurique concentré, qui dissout ou décompose la plupart des matières autres que le chloral. On le distille même sur cet acide, à deux ou trois reprises; puis on rectifie rapidement le produit sur la chaux vive, en évitant avec soin toute surchauffe, surtout vers la fin. Le corps définitif est du chloral.

Le chloral est liquide, il bout à 99°. Sa densité est 1,502. Ses vapeurs sont très-irritantes. Il se combine avec l'eau, en formant un bel hydrate cristallisé, $C^4HCl^3O^2 + H^2O^2$, fort soluble dans l'eau et dont la dissolution aqueuse est employée comme médicament interne. Le chloral s'unit de même à l'alcool, en formant un alcoolate cristallisé : $C^4HCl^3O^2 + C^4H^6O^2$.

Le chloral abandonné à lui-même se change en un *polymère insoluble*, surtout s'il renferme quelques traces d'acide. Mais le chloral insoluble régénère le chloral par la distillation.

L'hydrogène naissant, dans une liqueur acide, le change en aldéhyde.

L'acide nitrique oxyde le chloral et le change en acide acétique trichloré, $C^4HCl^3O^4$.

L'une des réactions les plus remarquables du chloral est celle qu'il éprouve sous l'influence des hydrates alcalins, lesquels le changent en formiate et chloroforme:

$$C^4HCl^3O^2 + KHO^2 = C^2HKO^4 + C^2HCl^3.$$

On peut rapprocher cette réaction et la formation de l'acide acé-

tique trichloré au moyen du chloral, de la transformation de l'alcool en chloroforme sous l'influence du chlorure de chaux (p. 70).

3. *Brome.* — Le brome agit sur l'alcool à la façon du chlore et donne naissance à des composés semblables. Le bromal, $C^4HBr^3O^2$, représente un des produits ultimes.

4. *Iode.* — L'iode peut être dissous dans l'alcool, sans exercer d'abord d'action sensible. Cette dissolution est souvent employée, soit en chimie, soit en pharmacie. Cependant sous l'influence de la lumière elle s'altère lentement, en développant de l'acide iodhydrique et divers produits peu étudiés. En présence d'un alcali, l'iode donne naissance à l'iodoforme, C^2HI^3 (p. 72).

§ 14. — Action des métaux alcalins et des alcalis.

1. *Sodium et potassium.* — Ces métaux agissent sur l'alcool comme sur l'eau, c'est-à-dire en se substituant à 1 équivalent d'hydrogène :

$$C^4H^6O^2 + Na = C^4H^5NaO^2 + H.$$

La réaction s'opère avec production de gaz, dégagement d'une chaleur suffisante pour fondre le métal et formation d'un alcoolate, qui cristallise par le refroidissement.

2. *Alcalis.* — Les mêmes composés s'obtiennent par la réaction directe des alcalis sur l'alcool, comme nous l'avons indiqué plus haut. Avec la baryte anhydre on prépare notamment un alcoolate défini, $C^4H^5BaO^2$ (p. 159).

Les alcoolates alcalins, chauffés au-dessus de 200°, se décomposent, avec production d'acétates et de divers autres produits.

L'action des hydrates alcalins sur l'alcool, à 250°, est plus simple, comme on l'a vu ci-dessus (p. 169); car elle engendre seulement un acétate.

§ 15. — Action des acides.

L'action des acides sur l'alcool se réduit en général à une combinaison directe des deux corps : d'où résulte un éther. Nous développerons cette réaction dans le chapitre suivant.

CHAPITRE TROISIÈME

LES ÉTHERS EN GÉNÉRAL.

§ 1. — Dérivés éthérés de l'alcool.

L'alcool a la propriété de se combiner à un grand nombre de corps, avec séparation des éléments de l'eau. Six grandes classes de composés prennent ainsi naissance.

1° Une première classe de composés est formée par l'union d'un alcool et d'un acide, moins les éléments de l'eau; ce sont les *éthers composés* :

$$C^4H^6O^2 + C^4H^4O^4 - H^2O^2 = C^8H^8O^4 = C^4H^4(C^4H^4O^4).$$

2° Une deuxième classe résulte de l'union réciproque des alcools, avec séparation d'eau; ce sont les *éthers mixtes* :

$$C^4H^6O^2 + C^2H^4O^2 - H^2O^2 = C^6H^8O^2 = C^4H^4(C^2H^4O^2).$$

3° On peut combiner l'alcool aux aldéhydes, avec séparation des éléments de l'eau. On obtient encore des composés éthérés :

$$2C^4H^6O^2 + C^4H^4O^2 - H^2O^2 = C^{12}H^{14}O^4 = C^4H^4(C^4H^4O^2[C^4H^6O^2]).$$

4° L'alcool peut être combiné à l'ammoniaque, avec séparation des éléments de l'eau; il forme ainsi des *éthers ammoniacaux* ou *alcalis alcooliques* :

$$C^4H^6O^2 + AzH^3 - H^2O^2 = C^4H^7Az = C^4H^4(AzH^3).$$

5° L'alcool peut encore être combiné aux hydrures métalliques, avec séparation des éléments de l'eau; il forme des corps qui jouent le rôle de *radicaux métalliques composés* :

$$C^4H^6O^2 + HTe - H^2O^2 = C^4H^5Te.$$

6° Enfin l'alcool peut être combiné aux carbures d'hydrogène, avec

séparation des éléments de l'eau; de là résultent des *carbures mixtes* ou complexes :

$$C^4H^6O^2 + C^{10}H^{10} - H^2O^2 = C^{14}H^{16} = C^4H^4(C^{10}H^{12}).$$

Voilà les six principales classes de combinaisons que l'on peut réaliser par l'action de l'alcool, libre ou naissant, sur diverses substances; toutes ces combinaisons s'effectuent suivant une même formule générale et avec séparation des éléments de l'eau. Nous étudierons d'abord les éthers proprement dits.

§ 2. — Éthers proprement dits. — Formules.

1. En général, l'alcool s'unit avec un acide quelconque, à volumes gazeux égaux, avec formation de volumes gazeux égaux d'un éther neutre et de vapeur d'eau : tels sont l'éther acétique :

$$\underset{4\ v.}{C^4H^6O^2} + \underset{4\ v.}{C^4H^4O^4} = \underset{4\ v.}{C^8H^8O^4} + \underset{4\ v.}{H^2O^2}$$

et l'éther chlorhydrique :

$$\underset{4\ v.}{C^4H^6O^2} \quad + \quad \underset{4\ v.}{HCl} \quad = \quad \underset{4\ v.}{C^4H^5Cl} \quad + \quad \underset{4\ v.}{H^2O^2}.$$

2. Nous représenterons ces éthers en écrivant la substitution des éléments de l'acide aux éléments de l'eau dans la formule de l'alcool, envisagé comme un type ou système complet :

$C^4H^4(H^2O^2)$.	$C^4H^4(C^4H^4O^4)$.	$C^4H^4(HCl)$.
Alcool.	Éther acétique.	Éther chlorhydrique.

3. On peut aussi les assimiler aux sels, en comparant l'alcool à une base hydratée. (V. aussi p. 59.)

C^4H^5O, HO.	$C^4H^5O, C^4H^3O^3$.	$(C^4H^5)Cl$.
Hydrate d'oxyde d'éthyle.	Acétate d'éthyle.	Chlorure d'éthyle.

Etudions maintenant comment on peut former les éthers, et comment on peut les décomposer.

§ 3. — Formation des éthers.

Pour former les éthers il faut faire agir l'alcool sur un acide, les deux corps étant soit à l'état libre, soit à l'état naissant.

Développons ces réactions.

1° Action directe d'un acide libre sur l'alcool libre.

1. A la température ordinaire, la combinaison s'effectue en général par simple contact ou mélange.

Elle a lieu assez vite lorsqu'on opère avec un acide énergique, tel qu'un acide minéral. Ainsi, en mêlant l'alcool et l'acide chlorhydrique, et en distillant, nous obtenons l'éther chlorhydrique, qui se condense dans un récipient entouré de glace. C'est un liquide neutre, très-volatil, et qui brûle avec une flamme verte.

2. Mais les acides organiques exercent une réaction bien plus lente. Mélangeons l'acide acétique et l'alcool à équivalents égaux. Tout d'abord les deux corps demeurent sans action sensible à la température ordinaire, quoiqu'ils soient intimement mélangés. Cependant, au bout d'un jour, on trouve qu'un centième environ de l'acide et de l'alcool sont entrés en combinaison. Au bout d'une semaine, cette proportion s'élève à 6 centièmes. L'action continue ainsi, mais en se ralentissant toujours, de telle façon qu'elle atteint son terme seulement au bout de trois ou quatre ans de contact.

Ce sont là des phénomènes d'autant plus intéressants qu'ils s'observent en général dans les réactions des composés éthérés renfermés au sein des tissus des êtres vivants, comme aussi dans les changements successifs éprouvés par le vin, lequel contient à la fois de l'alcool et des acides.

3. On peut activer les réactions par la chaleur, par exemple en chauffant le mélange d'acide et d'alcool dans un matras scellé, à une température de 100°. Cependant, même à cette température, la réaction est encore fort lente. Avec équivalents égaux d'acide acétique et d'alcool, la combinaison n'atteindrait sa limite qu'au bout de 150 heures.

Au lieu d'opérer dans un matras scellé, on peut aussi avoir recours à la distillation. Mais cette dernière opération a l'inconvénient de ne pas permettre le mélange permanent des corps employés, pour peu que leur point de volatilité ne coïncide pas. Dans l'exemple que nous avons choisi, l'alcool distillerait d'abord, l'acide acétique resterait dans la cornue, et il faudrait cohober un très-grand nombre de fois pour réaliser la combinaison. Cependant c'est ainsi que l'éther acétique a été préparé d'abord au XVIIIe siècle.

On facilite la réaction et on l'effectue dans un temps suffisamment court, en chauffant en vase clos les deux corps, à une température de 150° à 200° ; l'éther acétique, dans ces conditions, se forme en quelques heures. Cette formation directe des éthers réussit en général,

toutes les fois que l'acide ne s'altère pas à la température de l'expérience. Ainsi, l'éther stéarique ne se formerait pour ainsi dire pas à la température ordinaire; à 100° on n'aurait en quelques heures que des traces d'éther stéarique; mais à 200° la combinaison se fait assez facilement.

4. Précisons davantage la vitesse relative avec laquelle se forment les divers éthers. En général les acides de la formule $C^{2n}H^{2n}O^4$ se combinent directement aux alcools, mais avec d'autant plus de lenteur que leur équivalent est plus élevé. L'acide formique, $C^2H^2O^4$, se combine plus vite que l'acide acétique, $C^4H^4O^4$; celui-ci plus vite que l'acide butyrique, $C^8H^8O^4$, et ce dernier plus vite encore que l'acide stéarique, $C^{36}H^{36}O^4$.

Réciproquement la décomposition des éthers par l'eau et les agents d'hydratation s'effectue d'autant plus rapidement que l'équivalent de l'acide est moins élevé; c'est-à-dire qu'un éther se décompose d'autant plus lentement qu'il a mis plus de temps à se former.

5. Les alcools d'une même série homologue, $C^{2n}H^{2n+2}O^2$, contrastent sous ce rapport avec les acides $C^{2n}H^{2n}O^4$. En effet, l'union directe de ces divers alcools avec un même acide, tel que l'acide acétique, soit à froid, soit à 100°, s'opère très-sensiblement avec la même rapidité, qu'il s'agisse de l'alcool ordinaire, $C^4H^6O^2$, de l'alcool amylique, $C^{10}H^{12}O^2$, ou de l'alcool éthalique, $C^{32}H^{34}O^2$.

6. La vitesse avec laquelle se forme un même éther dépend encore des proportions relatives des corps réagissants: elle est accélérée par la présence d'un excès d'acide ou d'alcool.

7. Enfin les éthers se forment même lorsque l'acide et l'alcool sont étendus d'eau; mais, dans ce cas, la proportion éthérifiée diminue, en raison de la quantité d'eau mise en expérience. Nous reviendrons sur ce point, lorsque nous parlerons de la décomposition des éthers par l'eau.

Telles sont les circonstances essentielles qui accompagnent la combinaison directe des acides et des alcools.

8. *Acides-auxiliaires.* — Ainsi réalisée, cette méthode est extrêmement générale; mais elle exige l'emploi de vases scellés. C'est pourquoi dans la plupart des cas on lui substitue la méthode suivante, qui repose sur une action spéciale, en vertu de laquelle les acides minéraux facilitent la combinaison des acides faibles avec l'alcool.

Dans une solution alcoolique d'acide stéarique, par exemple, faisons passer un courant d'acide chlorhydrique : ce dernier se combine avec une partie de l'alcool et détermine en même temps

l'union à peu près intégrale de l'acide stéarique avec ce même alcool.

De même, au lieu d'opérer sur l'acide acétique seul, on peut soumettre cet acide à l'action d'un mélange d'alcool et d'acide sulfurique, et distiller; la production de l'éther acétique sera beaucoup plus rapide. Des traces d'acide sulfurique suffisent pour que la réaction s'accomplisse; il semble que l'acide sulfurique prédispose l'alcool à entrer en combinaison, par quelque cycle de réactions successives.

2° Action des acides naissants sur l'alcool libre.

Au lieu de recourir aux acides libres, on peut faire intervenir les acides à l'état naissant.

1. Ainsi l'éther iodhydrique pourrait s'obtenir avec l'acide iodhydrique libre; mais il se forme plus facilement en produisant les acides à l'état naissant en présence de l'alcool. Il suffit de faire agir l'alcool sur l'iodure de phosphore. Cet iodure agit sur les éléments de l'eau latente dans l'alcool, comme sur l'eau libre.

2. On peut même, et tel est le procédé le plus usité, faire réagir à la fois l'iode et le phosphore en présence de l'alcool.

3. En général, on détermine aisément la formation d'un éther par la réaction d'un chlorure acide sur l'alcool; le chlorure silicique produit ainsi l'éther silicique; le chlorure de bore, l'éther borique, etc.

4. Citons une autre application du même principe. L'éther acétique se prépare le plus souvent en distillant l'acétate de soude avec un mélange d'alcool et d'acide sulfurique. L'acide sulfurique met ici en liberté l'acide acétique et il en détermine au même moment l'éthérification.

3° Action entre les acides et l'alcool naissants.

On peut aussi faire réagir les deux corps, acide et alcool, l'un sur l'autre à l'état naissant. Ces procédés sont très-importants; car ils s'appliquent à une multitude de réactions fort diverses et en général à la combinaison de deux principes organiques quelconques.

1. En faisant réagir l'alcoolate de soude sur le chlorure acétique, une réaction des plus énergiques se manifeste à l'instant, et l'on obtient de l'éther acétique et du chlorure de sodium :

$$C^4H^3ClO^2 + C^4H^5NaO^2 = NaCl + C^4H^4(C^4H^4O^4).$$

2. On peut substituer au chlorure acide un sel de l'acide qu'on veut éthérifier et à l'alcool, un éther à hydracide. Par exemple, on

prépare aisément les éthers cyanhydrique et sulfhydrique, en faisant réagir l'éther iodhydrique ou l'éther chlorhydrique sur un cyanure ou sur un sulfure alcalin.

Cette réaction s'effectue principalement au moyen des sels d'argent :

$$C^4H^4(HI) + C^4H^3AgO^4 = C^4H^4(C^4H^4O^4) + AgI.$$

Elle commence à froid et se complète par l'intervention d'une température de 100°.

3. On peut encore obtenir les éthers proprement dits par double décomposition, en ayant recours à un autre procédé, qui consiste à traiter un composé sulfurique de l'alcool par un sel de l'acide que l'on veut faire éthérifier; avec l'éthylsulfate de baryte et le benzoate de potasse, $C^{14}H^5KO^4$, par exemple, on obtient l'éther benzoïque :

$$C^4H^4(S^2O^6, KO, HO) + C^{14}H^5KO^4 = S^2O^6, 2KO + C^4H^4(C^{14}H^6O^4).$$

On opère le mélange dans une petite cornue, que l'on chauffe dans un bain d'huile, à une température voisine de 200°.

Telles sont les méthodes générales qui sont mises en œuvre par les chimistes, pour former les éthers proprement dits.

§ 4. — Décomposition des éthers par l'eau et les alcalis.

On peut dire d'une manière générale que les éthers en se décomposant tendent à fixer les éléments de l'eau et donnent naissance à deux groupes caractéristiques : l'un constitue l'alcool, ou les produits de sa transformation ; l'autre constitue l'acide, ou les produits de sa métamorphose.

Nous examinerons d'abord les réactions dans lesquelles l'alcool et l'acide sont régénérés en nature, c'est-à-dire les réactions de l'eau, des alcalis et des acides. Puis nous passerons aux réactions qui produisent des altérations plus profondes, telles que celles des corps simples sur les éthers.

1° Action de l'eau sur les éthers.

1. La réaction de l'eau est la plus simple de toutes. L'eau en effet décompose les éthers, en reproduisant l'acide et l'alcool. Soit l'éther acétique :

$$C^4H^4(C^4H^4O^4) + H^2O^2 = C^4H^4(H^2O^2) + C^4H^4O^4.$$

Pour effectuer cette réaction, il suffit de faire agir sur l'éther l'eau prise en masse suffisante.

2. Tantôt, la décomposition de l'éther s'opère déjà à froid et rapidement, comme lorsqu'il s'agit des éthers borique et silicique; tantôt elle ne peut s'effectuer rapidement que dans des conditions favorables de temps et de température. Ainsi l'éther oxalique chauffé à l'ébullition avec de l'eau, reproduit au bout de peu de temps l'acide oxalique et l'alcool. C'est à cette même réaction qu'est due l'apparition de cristaux d'acide oxalique dans la plupart des échantillons d'éther oxalique; elle résulte alors, soit d'une dessiccation incomplète de l'éther, soit de l'action de l'humidité atmosphérique.

3. Avec les éthers acétiques et analogues, l'action de l'eau est encore plus lente et elle ne s'exerce que d'une façon à peine appréciable, même à l'ébullition. Mais elle devient très-rapide vers 200 à 250°, dans des tubes scellés. Cependant elle se produit dans tous les cas à la longue, et constitue l'une des causes d'altération les plus graves des éthers. Quand un éther renferme une trace d'eau, cette eau finit par le décomposer, soit lentement à froid, soit rapidement à 200° : les poids d'alcool et d'acide régénérés sont à peu près équivalents au poids de l'eau, quand celle-ci représente seulement quelques millièmes du poids de l'éther.

4. Cette réaction de l'eau sur les éthers donne lieu à une remarque intéressante. En effet nous avons vu que les acides agissent d'ordinaire directement sur l'alcool pour former un éther, avec production d'eau.

Ici, au contraire, l'eau agit sur les éthers pour les décomposer en acide et alcool. Il y a là une contradiction apparente. Elle s'explique par ce que les deux actions inverses résultent d'une différence dans les proportions. Dans tous les cas, l'alcool et l'acide se combinent, quelles que soient leurs proportions relatives et celle de l'eau mise en présence. Seulement plus il y a d'eau, moins il se forme d'éther neutre; en présence d'une grande quantité d'eau, il ne se forme que des traces d'éther. Réciproquement un éther neutre, mis en présence de l'eau, donne toujours naissance à de l'acide et à de l'alcool. Mais la décomposition est toujours partielle, si l'alcool et l'acide demeurent en présence. Elle est d'autant plus grande, que la masse de l'eau est plus considérable. Tout ceci est facile à comprendre et joue un très-grand rôle dans les réactions de la chimie organique.

5. Il résulte de ces faits que la réaction de l'alcool sur un acide libre est limitée, parce qu'elle donne lieu à la formation de l'eau. Cette limite répond à l'éthérification des deux tiers de l'acide et de l'alcool, lorsque l'on opère à équivalents égaux. Elle est d'ailleurs

presque indépendante de la température, de la nature spéciale de l'acide et même de la nature spéciale de l'alcool mis en présence.

6. Si l'on accroît la proportion de l'acide, ou celle de l'alcool, on diminue l'influence de l'eau et l'on augmente la quantité d'éther formée.

7. Au contraire, la présence d'un excès d'éther ou d'eau tend à diminuer la quantité d'acide éthérifiée. Il y a là toute une statique des réactions éthérées, fort curieuse au point de vue de l'étude des affinités, et fort importante au point de vue des changements lents qui s'effectuent dans les liqueurs vineuses et analogues.

2° Action des alcalis hydratés sur les éthers.

1. Les alcalis, substitués à l'eau, attaquent les éthers d'une manière analogue, mais plus complète, parceque l'acide se trouve saturé à mesure et changé en sel. Ainsi l'éther acétique et la potasse fournissent de l'alcool et de l'acétate de potasse :

$$C^4H^4(C^4H^4O^4) + KO,\ HO = C^4H^4(H^2O^2) + C^4H^3KO^4.$$

Cette réaction n'est cependant pas immédiate; car il est nécessaire de faire bouillir pendant quelques heures l'éther acétique avec l'eau et la potasse pour régénérer l'alcool.

Avec l'éther oxalique le résultat est bien plus rapide : la potasse concentrée, mise en contact avec cet éther, s'échauffe aussitôt; l'alcool distille et il se forme des cristaux d'oxalate de potasse.

2. La réaction des alcalis ne s'opère nettement que sur les éthers dérivés des oxacides. Avec l'éther chlorhydrique et les corps analogues, la réaction est extrêmement lente, et elle reproduit de l'éther ordinaire et divers autres corps.

3° Action des alcalis anhydres sur les éthers.

Nous avons employé dans ces expériences un hydrate alcalin dissous dans l'eau : qu'arrivera-t-il avec un alcali anhydre, tel que la chaux ou la baryte? *A priori* il semble que l'on devrait obtenir de l'éther ordinaire, $[C^4H^5O]^2$; tandis que l'acide serait régénéré sous la forme de sel. Mais en réalité, on obtient à la fois un sel et un alcoolate alcalin :

$$C^4H^4(C^4H^4O^4) + 2BaO = C^4H^5BaO^2 + C^4H^3BaO^4.$$

Cette réaction est beaucoup plus difficile à réaliser que celle des

alcalis hydratés. Elle s'effectue seulement en faisant réagir l'alcali sur l'éther dans des tubes scellés, vers 200°.

4° Action oxydante des alcalis sur les éthers.

Les réactions qui viennent d'être exposées, soit avec les alcalis anhydres, soit avec les hydrates alcalins, exigent pour se produire que l'on ne dépasse pas une température de 200 à 250°. Au delà de ce terme, les hydrates alcalins déterminent une réaction toute différente : l'acide est régénéré et l'alcool s'oxyde, conformément à ce qui a été dit de l'action des alcalis hydratés sur l'alcool. Soit l'éther benzoïque, il fournit du benzoate et de l'acétate de potasse :

$$C^4H^4(C^{14}H^6O^4) + 2KHO^2 = C^{14}H^5KO^4 + C^4H^3KO^4 + 2H^2.$$

§ 5. — Action de l'ammoniaque sur les éthers.

1. Tout ce que nous venons de dire s'applique à l'action des alcalis proprement dits; mais sans comprendre l'ammoniaque, laquelle exerce des actions toutes spéciales et extrêmement remarquables. Le rôle spécial de l'ammoniaque résulte de la présence de l'hydrogène et de l'absence de l'oxygène parmi ses éléments, ce qui constitue des conditions toutes particulières. Deux cas principaux se présentent ici, selon que l'on opère avec un éther formé par un acide minéral et énergique, ou avec un éther formé par un acide organique.

2. *Formation de l'éthylammine.* — Mettons en présence de l'ammoniaque un éther dérivé d'un acide énergique, comme l'éther chlorhydrique, iodhydrique, ou l'éther nitrique.

Il n'y a pas d'abord d'action apparente. Mais si on laisse le contact se prolonger, ou si on fait intervenir la chaleur, la réaction se produit peu à peu et une matière cristallisée apparaît. Le composé qui prend naissance résulte de l'union intégrale de l'ammoniaque avec l'éther,

$$C^4H^5I + AzH^3 = C^4H^8AzI,$$

c'est-à-dire

$$C^4H^4(HI) + AzH^3 = C^4H^4(AzH^3), HI.$$

En effet, le corps ainsi obtenu n'est plus un éther; l'acide latent dans l'éther a reparu dans la nouvelle combinaison. Bref, nous avons ici l'iodhydrate : C^4H^7Az, HI, d'une base particulière, l'éthylammine, ou ammoniaque éthylique, C^4H^7Az. Ce corps est un éther

ammoniacal; on peut le regarder comme formé par l'addition de l'alcool et de l'ammoniaque, avec séparation d'eau :

$$C^4H^6O^2 + AzH^3 - H^2O^2.$$

La réaction est la même avec l'éther nitrique :

$$C^4H^4(AzO^5, HO) + AzH^3 = C^4H^4(AzH^3)(AzO^5, HO).$$

Elle est aussi la même avec l'éther acide qui résulte de l'union de l'alcool et de l'acide sulfurique.

3. *Formation des amides.* — L'ammoniaque, en agissant sur l'éther d'un acide organique, donne naissance à l'alcool et à un nouveau composé, lequel résulte de l'union des éléments de l'acide avec ceux de l'ammoniaque. Ce corps n'est pas un sel ammoniacal : il n'en possède pas les propriétés, car il ne manifeste immédiatement ni les réactions de l'acide, ni celle de la base. Il diffère, en effet, du sel ammoniacal par les éléments de l'eau : c'est un *amide*. Avec l'éther acétique, on obtient ainsi l'*acétamide*, $C^4H^5AzO^2$.

$$C^4H^4(C^4H^4O^4) + AzH^3 = C^4H^6O^2 + C^4H^5AzO^2.$$

On peut remarquer que l'acétamide se formule facilement en prenant la formule de l'acétate d'ammoniaque dont on retranche H^2O^2.

$$C^4H^4O^4, AzH^3 - H^2O^2 = C^4H^5AzO^2.$$

Cette remarque pouvait être prévue *à priori* dès qu'on savait qu'il y a de l'alcool formé. En effet, l'éther acétique est représenté par de l'acide acétique et de l'alcool, moins 2 équivalents d'eau. Si donc l'ammoniaque régénère l'alcool, il faut que le produit complémentaire renferme les éléments de l'acide et ceux de l'ammoniaque, diminués précisément de 2 équivalents d'eau.

Ajoutons enfin que l'amide ainsi obtenu, chauffé longtemps avec de l'eau ou avec un alcali, reproduit l'ammoniaque et l'acide en fixant de l'eau.

4. La réaction de l'ammoniaque sur les éthers est lente en général; cependant l'éther oxalique la manifeste immédiatement, ce qui permet de la mettre en évidence par une expérience de courte durée. On dissout l'éther oxalique dans l'alcool, pour que la réaction ait plus de netteté, et on verse de l'ammoniaque; bientôt la liqueur louchit, blanchit, et il se forme un précipité abondant, surtout s l'on agite la liqueur avec une baguette. Ce précipité n'est autre chose que l'amide de l'éther oxalique, ou l'*oxamide*.

§ 6. — Action des acides sur les éthers.

1. Examinons maintenant l'action des acides en général sur les éthers.

Si les acides sont concentrés, ils tendent à partager l'alcool avec l'acide combiné dans l'éther, et une partie dudit acide se trouve bientôt régénérée. Ainsi l'éther acétique et l'acide sulfurique concentré, par leur décomposition réciproque, fournissent de l'acide éthyl-sulfurique et de l'acide acétique. Mais la décomposition n'est pas complète en général.

De même à 100°, l'acide chlorhydrique en excès et l'éther acétique donnent de l'éther chlorhydrique et de l'acide acétique :

$$C^4H^4(C^4H^4O^4) + HCl = C^4H^4O^4 + C^4H^4(HCl).$$

En présence d'un excès d'alcool, l'acide organique demeure éthérifié.

2. Le partage est plus net encore, s'il s'agit d'un acide organique. Par exemple, en chauffant l'acide benzoïque et l'éther acétique, ou l'éther benzoïque avec l'acide acétique, il y a partage dans les deux cas et formation simultanée de deux éthers et de deux acides.

3. Ces réactions et ces partages ont lieu également avec les acides étendus; mais la proportion totale de l'alcool éthérifié dépend de la masse de l'eau mise en présence, précisément comme dans le cas d'un acide unique.

§ 7. — Action des corps simples sur les éthers.

1. *Hydrogène.* — La seule réaction exercée par l'hydrogène sur les éthers en général est celle qui résulte de l'hydrogène naissant, c'est-à-dire de l'acide iodhydrique. Cet agent, à 280°, décompose les éthers, en donnant naissance à deux carbures forméniques, correspondant l'un à l'acide, l'autre à l'alcool générateur.

Avec l'éther butyrique, par exemple, on obtient l'hydrure d'éthylène et l'hydrure de butylène :

$$C^4H^4(C^8H^8O^4) + 4H^2 = C^8H^{10} + C^4H^6 + 2H^2O^2.$$

Cette réaction est précédée par le dédoublement de l'éther en acide et éther iodhydrique, conformément à la réaction générale exercée par un excès d'hydracide.

Avec les éthers des hydracides on n'obtient évidemment qu'un seul carbure. Soit l'éther iodhydrique :

$$C^4H^4(HI) + HI = C^4H^6 + I^2.$$

2. *Oxygène.* — L'oxygène libre ou naissant agit sur les éthers en général, comme sur l'alcool et dans des conditions semblables; avec cette différence toutefois, que l'élément acide peut aussi s'oxyder pour son propre compte. On obtient donc en même temps les produits d'oxydation de l'acide et de l'alcool.

On produit d'ailleurs l'oxydation par les mêmes agents que ceux que nous avons employés pour l'alcool (acide chromique, acide nitrique, permanganate de potasse, bioxyde de manganèse et acide sulfurique, chlore humide, hydrates alcalins, etc.).

Avec l'éther valérianiqué, par exemple, et l'acide chromique, on obtient de l'aldéhyde, de l'acide acétique et de l'acide valérianique :

$$C^4H^4(C^{10}H^{10}O^4) + O^2 = C^4H^4O^2 + C^{10}H^{10}O^4,$$
$$C^4H^4(C^{10}H^{10}O^4) + 2O^2 = C^4H^4O^4 + C^{10}H^{10}O^4.$$

3. L'*action du chlore* donne naissance à des phénomènes de substitution. On peut les ranger sous deux catégories, selon qu'il s'agit des éthers à oxacides ou des éthers à hydracides.

1° Prenons l'éther chlorhydrique; le chlore, agissant sur ce corps, formera successivement une série de composés équivalents, dans lesquels il y aura augmentation de chlore et diminution d'hydrogène :

$$C^4H^5Cl + Cl^2 = C^4H^4Cl^2 + HCl.$$

On obtient ensuite $C^4H^3Cl^3$, $C^4H^2Cl^4$ et enfin on arrive à C^4Cl^6, qui est du sesquichlorure de carbone cristallisé, identique au chlorure d'éthylène perchloré (p. 78).

2° En agissant sur l'éther iodhydrique, le chlore forme de l'éther chlorhydrique en commençant par déplacer le brome ou l'iode; l'action est ensuite la même que ci-dessus.

3° L'action du chlore sur les éthers à oxacides est analogue en principe. En effet le chlore déplace l'hydrogène, équivalent par équivalent, et donne des composés chlorurés, dans lesquels la somme du chlore et de l'hydrogène demeure constante.

Les corps ainsi formés sont analogues aux éthers dont ils dérivent; c'est-à-dire que, traités par les alcalis, ils donnent des composés de deux sortes, les uns dérivés de l'alcool, les autres de l'acide primitif.

Une remarque très-intéressante peut être faite dans l'étude de ces

composés. En effet les éthers renferment le carbone sous deux formes et il en est de même de leurs dérivés chlorurés. La substitution chlorée peut donc s'exercer sur l'un ou l'autre de ces deux groupes, ou bien sur les deux à la fois. De là résultent des corps métamères, très-distincts par leurs réactions, tels que les suivants :

Éther de l'acide chloracétique.	$C^4H^4(C^4H^3ClO^4)$,
Éther chloré de l'acide acétique. . . .	$C^4H^3Cl(C^4H^4O^4)$,
Éther de l'acide acétique bichloré. . .	$C^4H^4(C^4H^2Cl^2O^4)$,
Éther bichloré de l'acide acétique. . .	$C^4H^2Cl^2(C^4H^4O^4)$,
Éther chloré de l'acide chloracétique. .	$C^4H^3Cl(C^4H^3ClO^4)$.

Cette théorie est pareille à celle que nous avons développée pour les carbures méthylbenzéniques (p. 107).

4. *Métaux.* — Un grand nombre de métaux attaquent les éthers d'hydracides. Il se produit ainsi trois réactions distinctes, toutes trois fort importantes, savoir : 1° une élimination de l'élément halogène, avec formation de deux carbures correspondants à l'éther :

$$2C^4H^4(HI) + Z^2n^2 = C^4H^4 + C^4H^6 + 2ZnI ;$$

2° une formation d'un carbure éthéré unique :

$$2C^4H^4(HI) + Z^2n^2 = C^4H^4\ (C^4H^6) + 2ZnI ;$$

3° une substitution de l'élément métallique à l'iode, avec production d'un radical composé :

$$2C^4H^4(HI) \quad + \quad 2KTe \quad = \quad \left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \end{matrix}\right\} (H^2Te^2) + 2KI,$$

Telluréthyle.

$$2C^4H^4(HI) \quad + \quad 2Zn^2 \quad = \quad \left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \end{matrix}\right\} H^2Zn^2 \quad + 2ZnI.$$

Zinc-éthyle.

5. Quant aux éthers à oxacides, ils sont attaqués seulement par les métaux alcalins, avec substitution du métal à l'hydrogène. Dans les composés ainsi formés, il s'opère souvent (et avec le concours de conditions spéciales) une fusion plus intime entre le carbone de l'acide et celui de l'alcool; ce qui donne naissance à divers composés et entre autres à un acide isomérique avec l'éther. L'éther acétique, $C^4H^4(C^4H^4O^4)$, se change ainsi en acide isobutyrique, $C^8H^8O^4$.

§ 8. — Propriétés physiques des éthers.

1. Terminons par quelques remarques générales sur les propriétés physiques des éthers. Ces propriétés, de même que les réactions chi-

miques, peuvent être prévues, dans une certaine mesure, par la connaissance des propriétés de l'alcool et de l'acide. En effet, les affinités des deux composants étant faibles et les dégagements de chaleur produits au moment de la combinaison peu considérables, il en résulte que les propriétés des deux composants subsistent à peine modifiées dans le composé. Précisons cette déduction par l'examen de diverses propriétés.

2. *Densité.* — Soit la densité. D'après l'observation, le volume de l'acide s'ajoute à celui de l'alcool, et leur somme est, à peu de chose près, égale aux volumes réunis de l'eau et de l'éther qui résultent de leur réaction : $V + v = V' + v'$.

Prenons en effet l'éther acétique; sa formation est exprimée par l'équation :

$$C^4H^6O^2 + C^4H^4O^4 = C^8H^8O^4 + H^2O^2;$$

ce qui, traduit en poids, signifie que 46 grammes d'alcool unis à 60 grammes d'acide acétique produisent 88 grammes d'éther acétique et 18 grammes d'eau.

Or les 46 grammes d'alcool occupent un volume exprimé par 46 multiplié par la densité; déterminons cette dernière à la température d'ébullition, pour avoir des données physiques comparables, et nous trouverons 62,2 pour le produit en question, soit $V = 62,2$.

De même 60 grammes d'acide acétique occupent, à la température d'ébullition, un volume égal à $63^{cc},3$; la somme $= 125^{cc},7 = V + v$.

Retranchons $18^{cc},8 = v'$, volume de l'eau à $100°$, et nous aurons $V' = 106^{cc},9$ qui exprime le volume théorique de l'éther acétique à son point d'ébullition.

Or l'expérience donne précisément $106^{cc},9$. Ce volume théorique, divisé par l'équivalent 88, fournit la densité. Un calcul semblable, appliqué aux éthers, donne en général des résultats assez approximatifs.

On peut calculer de même toutes les propriétés qui dépendent des masses relatives des corps réagissants.

3. *Chaleur de combustion.* — Ainsi la chaleur de combustion d'un éther est voisine de la somme des chaleurs de combustion de l'alcool et de l'acide, l'eau, corps entièrement brûlé, n'intervenant pas dans le calcul.

4. *Chaleur spécifique.* — La chaleur spécifique se calcule de même approximativement. En effet, la chaleur spécifique de l'alcool étant 0,617 vers la température ordinaire, il faudra $0,617 \times 46 = 28^{cal},3$, pour élever de 1 degré 1 équivalent d'alcool; il en faudra $0,509 \times 60 = 30,5$ pour élever de 1 degré 1 équivalent d'acide acétique, en tout $58^{cal},8$.

Retranchons $18^{cal},0$ pour l'eau éliminée, il reste $40^{cal},8$ pour 1 équivalent d'éther acétique. Or l'expérience donne $0,474 \times 88 = 41,7$. On a donc en général :

$$Pc + P'c' = P_1c_1 + P'_1c'_1.$$

Observons que ces relations ne peuvent être qu'approchées, les chaleurs spécifiques variant avec la température.

5. *Indice de réfraction.* — L'indice de réfraction se calcule par des notions analogues, en admettant que le pouvoir réfringent spécifique (1) d'un éther est égal à la somme de ceux de l'alcool et de l'acide, diminués de celui de l'eau éliminée.

6. *Point d'ébullition.* — Enfin, pour les points d'ébullition, on a remarqué des relations très-régulières, qui paraissaient se rattacher à des notions analogues.

1° En général le point d'ébullition d'un éther formé par l'alcool ordinaire est situé 40 à 45° plus bas que celui de l'acide organique dont il dérive :

L'éther acétique bout à.	74°
L'acide acétique bout à.	119°
	45°

Le point d'ébullition d'un éther méthylique est situé 60 à 65° plus bas que celui de l'acide générateur. Celui d'un éther amylique est supérieur de 15 à 20° à celui de l'acide, etc. Ces différences entre les points d'ébullition des éthers éthyliques, méthyliques, amyliques, etc., sont la conséquence d'une autre relation générale.

2° En effet, on peut comparer entre eux les éthers formés par l'union des divers alcools avec un même acide. On trouve ainsi qu'à une différence de nC^2H^2 entre les alcools homologues répond une différence de $19° \times n$ environ, dans les points d'ébullition des éthers formés par un même acide, uni à ces divers alcools.

3° Une différence semblable existe entre les points d'ébullition des éthers formés par un même alcool, uni à des acides qui diffèrent de nC^2H^2. Ces différences rappellent celles qui existent entre les points d'ébullition des carbures homologues (p. 27) et des alcools homologues (p. 148); elles en sont même la conséquence.

Les relations précédentes permettent de calculer approximativement le point d'ébullition d'un éther, pourvu que l'on connaisse : soit les points d'ébullition de l'acide et de l'alcool dont il dérive, soit même ceux d'un alcool homologue et d'un acide homologue.

(1) On appelle ainsi le produit : $(n-1)\frac{E}{D}$, n étant l'indice de réfraction, E l'équivalent D la densité.

CHAPITRE QUATRIÈME

ÉTHERS DE L'ALCOOL ORDINAIRE.

§ 1. — **Types de formules.**

1. Nous allons maintenant retracer l'histoire des principaux éthers. Distinguons d'abord les divers composés qui résultent de l'union de l'alcool avec les acides monobasiques, bibasiques, tribasiques.

2. Avec les *acides monobasiques*, l'alcool ne forme qu'un seul éther, lequel est neutre. Soit l'acide acétique, $C^4H^4O^4$;

Éther acétique.. . . $C^4H^6O^2 + C^4H^4O^4 - H^2O^2 = C^8H^8O^4$ ou $C^4H^4(C^4H^4O^4)$.

3. Avec les *acides bibasiques*, l'alcool forme deux composés distincts, l'un acide et monobasique, l'autre neutre. Soit l'acide oxalique, $C^4H^2O^8$:

Acide éthyloxalique. . $C^4H^6O^2 + C^4H^2O^8 - H^2O^2 = C^8H^6O^8$ ou $C^4H^4(C^4H^2O^8)$,

Éther oxalique. . . . . $2C^4H^6O^2 + C^4H^2O^8 - 2H^2O^2 = C^{12}H^{10}O^8$ ou $\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\}(C^4H^2O^8)$.

Il existe aussi des éthers d'un caractère mixte, dérivés d'un acide bibasique, et simultanément de l'alcool et de l'ammoniaque, ou de l'alcool et d'un autre acide : on en citera des exemples en parlant des éthers carboniques.

4. Avec les *acides tribasiques*, l'alcool forme trois composés distincts, deux sont acides, le troisième neutre. Soit l'acide citrique, $C^{12}H^8O^{14}$:

Acide éthylcitrique (bibasique). . . . $C^4H^4(C^{12}H^8O^{14})$ $C^4H^4(C^{12}H^6K^2O^{14})$,

Acide diéthylcitrique (monobasique. . $\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\}(C^{12}H^8O^{14})$ $\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\}(C^{12}H^7KO^{14})$,

Éther citrique neutre. . . . . $\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\}(C^{12}H^8O^{14})$.

Tels sont les types des formules des éthers composés.

Nous allons retracer l'histoire des éthers organiques et minéraux en commençant par les éthers des hydracides.

§ 2. — **Ether chlorhydrique** : $C^4H^4(HCl)$.

1. *Formation.* — L'éther chlorhydrique peut être formé :

1° Par l'union directe de l'acide chlorhydrique et de l'éthylène:

$$C^4H^4 + HCl = C^4H^4(HCl).$$

2° Par la réaction du chlore sur l'hydrure d'éthylène:

$$C^4H^6 + Cl^2 = C^4H^4(HCl) + HCl.$$

3° Par la réaction de l'acide chlorhydrique, libre ou naissant, sur l'alcool :

$$C^4H^4(H^2O^2) + HCl = C^4H^4(HCl) + H^2O^2.$$

2. *Préparation.* — Pour le préparer, on introduit dans une fiole 2 parties de sel marin et l'on verse sur cette substance un mélange de 1 partie d'alcool et 1 partie d'acide sulfurique. On chauffe doucement: l'éther se dégage sous forme gazeuze; on le lave dans un vase renfermant de l'eau tiède, on le sèche à l'aide d'un tube en U renfermant du chlorure de calcium; enfin on le condense dans un matras entouré d'un mélange réfrigérant. On le conserve dans des matras scellés à la lampe, précaution qui s'applique en général aux corps très-volatils et aux corps altérables par l'oxygène ou par l'humidité atmosphérique.

3. *Propriétés.* — L'éther chlorhydrique est un liquide neutre, très-mobile, doué d'une odeur agréable et pénétrante. Sa densité à 0° est 0,922°. Il bout à 12° 5. Il est peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool.

Il ne précipite pas les sels d'argent, même en solution alcoolique. Sa vapeur enflammée brûle avec une flamme verte, et production d'acide chlorhydrique.

4. Chauffé vers 400°, il commence à se décomposer en acide chlorhydrique et éthylène. Au rouge, il fournit les mêmes produits et, consécutivement, l'acétylène et ses dérivés.

5. L'action des éléments : hydrogène, oxygène, chlore, etc., a été signalée dans le chapitre précédent (p. 182).

La potasse dissoute dans l'eau n'attaque guère l'éther chlorhy-

drique; dissoute dans l'alcool, elle le décompose rapidement, mais avec formation d'éther hydrique et intervention des éléments de l'alcool :

$$C^4H^4(HCl) + C^4H^6O^2 + (KO,HO) = C^4H^4(C^4H^6O^2) + KCl + H^2O^2.$$

§ 3. — **Éther bromhydrique** : $C^4H(H^4Br)$.

1. *Formation.* — 1° Par l'éthylène et l'acide bromhydrique :

$$C^4H^4 + HBr = C^4H^4(HBr).$$

2° Par l'alcool et le même hydracide, libre ou naissant.

2. *Préparation.* — On introduit dans une cornue entourée d'eau froide 100 grammes de phosphore rouge (ou une quantité excédante) et 350 grammes d'alcool très-concentré. On ajoute peu à peu 400 grammes de brome; l'acide bromhydrique, qui tend à se former, réagit à mesure sur l'alcool; on laisse digérer. Puis on distille et on ajoute de l'eau au produit distillé. L'éther bromhydrique se sépare et se rassemble au fond. On le décante, on le fait digérer sur du chlorure de calcium pour le dessécher et on le distille.

3. *Propriétés.* — L'éther bromhydrique est un liquide neutre, incolore, très-réfringent, d'une odeur alliacée. Sa densité à 0° est 1,473. Il bout à 38°5.

Il est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool, l'éther, etc.

4. La potasse aqueuse le décompose très-lentement vers 120°, avec formation d'éther hydrique, $C^4H^4(C^4H^6O^2)$, et d'un peu d'éthylène, C^4H^4.

5. L'éther bromhydrique, chauffé avec les sels à 200°, donne lieu à des doubles décompositions, avec formation d'éthers correspondants ; soit l'éther benzoïque :

$$C^4H^4(HBr) + C^{14}H^5KO^4 = C^4H^4(C^{14}H^6O^4) + KBr.$$

Les sels d'argent produisent le même effet dès 100°.

§ 4. — **Éther iodhydrique** : $C^4H^4(HI)$.

1. *Formation.* — 1° Par l'éthylène et l'acide iodhydrique :

$$C^4H^4 + HI = C^4H^4(HI).$$

2° Par l'alcool et l'hydracide, libre ou naissant.

2. *Préparation.* — On introduit dans un ballon 60 parties d'alcool et 100 parties d'iode ; et l'on y ajoute par petites portions 10 parties de phosphore rouge. On laisse digérer quarante-huit heures, puis on distille.

On mélange le produit distillé avec de l'eau ; l'éther se précipite sous forme huileuse; on l'agite avec une solution alcaline diluée, on le déshydrate par digestion sur du chlorure de calcium, et on le rectifie ensuite.

3. *Propriétés physiques.* — L'éther iodhydrique est un liquide neutre, incolore lorsqu'il est récemment préparé. Mais il se décompose rapidement, même à la lumière diffuse, et se colore en rose par l'iode rendu libre. Exposé à l'action de la lumière solaire directe, il rougit en quelques minutes. Cette instabilité est commune à presque tous les composés de la chimie organique qui renferment l'iode au nombre de leurs éléments. Aussi l'éther iodhydrique doit-il être conservé à l'abri de la lumière, même diffuse. Il est doué d'une odeur éthérée et alliacée, insoluble dans l'eau, miscible avec l'alcool absolu et l'éther. Sa densité à 0° est 1,975. Il bout à 72°.

4. Les réactions de l'hydrogène naissant, du chlore, des métaux, de l'ammoniaque, etc., sur cet éther ont été signalées plus haut (p. 182). Le brome et l'acide nitrique fumant en précipitent l'iode instantanément.

Les sels d'argent sont attaqués à froid par l'éther iodhydrique. L'oxyde d'argent le décompose en donnant naissance à de l'éther ordinaire :

$$2C^4H^4(HI) + 2AgO = C^4H^4(C^4H^6O^2) + AgI.$$

§ 5. — **Éthers sulfhydriques.**

1. L'acide sulfhydrique, représenté par 4 volumes, répond à la formule H^2S^2. Il fournit deux ordres de sels, savoir :

1° Des sels neutres ou sulfures proprement dits :

$$K^2S^2; \quad Na^2S^2, \text{ etc};$$

2° Des sels acides ou sulfhydrates de sulfures :

$$KS,HS \text{ ou } KHS^2; \quad NaHS^2; \text{ etc.};$$

3° Enfin on peut combiner les sulfures neutres avec un excès de soufre, de façon à obtenir des polysulfures :

$$K^2S^4;\quad K^2S^6;\quad K^2S^{10},\ \text{etc.}$$

A ces divers composés répondent des éthers, comme le montrent les formules suivantes :

Éther sulfhydrique neutre. . . . . $C^4H^4(C^4H^6S^2)$ ou $\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\}(H^2S^2)$,

Acide éthylsulfhydrique (mercaptan). . . . . $C^4H^4(H^2S^2)$,

ses sels. . . . . $C^4H^4(KHS^2)$,

Éther sulfhydrique bisulfuré. . . . . $\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\}(H^2S^4)$,

— trisulfuré. . . . . $\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\}(H^2S^6)$,

— pentasulfuré. . . . . $\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\}(H^2S^{10})$.

2. Tous ces corps se préparent par double décomposition, en faisant agir les sulfures ou sulfhydrates de potassium, dissouts dans l'alcool, sur l'éther chlorhydrique ou sur l'éther iodhydrique. Soit l'éther sulfhydrique neutre :

$$2C^4H^4(HCl) + 2KS = C^4H^4(C^4H^6S^2) + 2KCl;$$

de même l'acide éthylsulfhydrique :

$$C^4H^4(HCl) + (KS,HS) = C^4H^4(H^2S^2) + KCl.$$

3. *L'acide éthylsulfhydrique*, $C^4H^4(H^2S^2)$, autrement dit *mercaptan* ou *alcool sulfuré*, est un liquide incolore, fétide ; sa densité à 21° est 0.835. Il bout à 36°. Il est peu soluble dans l'eau. Il se combine avec la plupart des sulfures, en donnant des sels, $C^4H^5MS^2$.

Le sel mercuriel notamment, se forme immédiatement avec une vive effervescence, lorsqu'on verse l'acide éthylsulfhydrique sur l'oxyde de mercure.

Traité par l'acide nitrique fumant, le mercaptan s'oxyde et se change en un acide spécial, $C^4H^6S^2O^6$, l'*acide éthylsulfureux*, composé très-stable, qui se produit aussi par l'oxydation des autres éthers sulfurés.

4. *L'éther sulfhydrique*, $C^4H^4(C^4H^6S^2)$, est liquide, doué d'une odeur alliacée, forte et très-persistante. Sa densité à 0° est 0,837. Il bout à 91°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, etc.

Il forme avec divers chlorures et sels métalliques des composés cristallisables, tels que le suivant :

$$C^4H^4(C^4H^6S^2) + 2HgCl.$$

Des composés analogues se produisent avec la plupart des éthers sulfurés.

§ 6. — Éther cyanhydrique et isomères : $C^4H^4(C^2HAz)$.

1. L'éther cyanhydrique se présente à la suite des éthers d'hydracides. En réalité, on ne connait point jusqu'ici le véritable éther cyanhydrique, c'est-à-dire le corps qui serait décomposé par les alcalis en alcool et acide cyanhydrique; mais on a obtenu deux corps isomères, doués de propriétés très-remarquables.

L'un d'eux est le *nitrile formique de l'éthylammine* :

$$C^2H^2O^4 + C^4H^7Az - 2H^2O^2.$$

L'autre est le *nitrile propionique de l'ammoniaque* :

$$C^6H^6O^4 + AzH^3 - 2H^2O^2.$$

Leur constitution est établie par le dédoublement régulier qu'ils éprouvent sous l'influence de la potasse bouillante, ou des acides concentrés.

Le nitrile éthylammiformique est le plus volatil, car il bout à 82°; tandis que le nitrile propionique bout seulement à 97°.

Ces deux corps se produisent simultanément et dans les mêmes conditions, mais en proportions inégales, suivant les réactions employées.

2. Le *nitrile éthylammiformique* s'obtient plus spécialement en faisant agir l'éther iodhydrique sur le cyanure d'argent : ce qui donne lieu à un composé complexe, dont la distillation, opérée en présence du cyanure de potassium, fournit le composé cherché. Il est liquide, doué d'une odeur repoussante, soluble dans l'eau et dans l'alcool, scindable par les alcalis ou par l'acide chlorhydrique concentré en acide formique et éthylammine. Sa vapeur est dangereuse à respirer.

3. Le *nitrile propionique* se prépare en distillant au bain d'huile un mélange de 1 1/2 partie d'éthylsulfate de potasse avec 1 p. de cyanure de potassium. On rectifie le produit dans un bain d'eau salée. Le liquide distillé est mêlé avec de l'acide nitrique, que l'on

ajoute goutte à goutte jusqu'à réaction acide. On distille de nouveau; on fait digérer le produit sur du chlorure de calcium solide, et on le soumet à une distillation fractionnée.

On peut encore faire bouillir l'éther iodhydrique avec du cyanure de potassium et un peu d'alcool, pendant quelques heures. Puis on purifie comme ci-dessus.

Enfin le nitrile propionique prend naissance, comme son nom l'indique, en distillant le propionate d'ammoniaque ou l'amide propionique avec l'acide phosphorique anhydre.

Le nitrile propionique est liquide, doué d'une odeur éthérée et prussique. Sa densité à 13° est 0,789. Il bout à 97°. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool.

§ 7. — Synthèse des composés propioniques.

1. Les réactions du nitrile propionique sont très-remarquables. En effet, ce corps ne se partage point dans les réactions comme le font les autres éthers, en donnant naissance à deux composés distincts, identiques ou correspondants à ses générateurs : alcool et acide cyanhydrique. Au contraire, le carbonne des deux générateurs demeure en général sous une forme unique, c'est-à-dire à l'état de composés propyliques, renfermant 6 équivalents de carbone : tels que l'hydrure de propylène, C^6H^8; la propylammine, C^6H^9Az; l'acide propionique, $C^6H^6O^4$. Bref, le pseudo éther cyanhydrique permet de transformer l'alcool, principe qui renferme 4 équivalents de carbone, dans les composés propyliques, qui en renferment 6 et qui représentent la série homologue supérieure. Entrons dans plus de détails.

2. Soit d'abord la formation déjà signalée de l'acide propionique par la réaction de la potasse sur le pseudo éther cyanhydrique. On peut énoncer ce résultat en disant que l'on prépare au moyen d'un alcool, l'acide qui en diffère par l'addition des éléments de l'oxyde de carbone :

$$C^4H^6O^2 + C^2O^2 = C^6H^6O^4.$$

Pour se rendre compte de cette transformation, il suffit de se reporter à la décomposition que l'acide cyanhydrique éprouve, en fixant les éléments de l'eau, sous l'influence de l'acide chlorhydrique concentré par exemple :

$$C^2HAz + 2H^2O^2 = C^2H^2O^4 + AzH^3.$$

Il se forme ainsi de l'acide formique et de l'ammoniaque. Or c'est

précisément la même réaction qui se développe au dépens des isomères de l'éther cyanhydrique. Seulement, avec l'un d'eux c'est l'ammoniaque qui devient libre, tandis que l'acide formique naissant demeure uni aux éléments d'un carbure d'hydrogène de façon à constituer un acide plus carburé que l'alcool générateur :

Nitrile propionique. . . . $\begin{cases} C^4H^4(C^2HAz) + 2H^2O^2 = C^4H^4(C^2H^2O^4) + AzH^3, \\ C^4H^4(C^2H^2O^4) = C^6H^6O^4. \end{cases}$

En décomposant l'autre isomère, l'acide formique est mis en liberté, les éléments du carbure demeurant unis à l'ammoniaque.

3. Le nitrile propionique donne lieu à diverses autres réactions remarquables dont la signification est la même. Nous citerons seulement celles qu'il éprouve de la part de l'hydrogène naissant, à cause de leur caractère de généralité. En effet, cet éther, traité par le zinc et l'acide sulfurique étendu, fixe 4 équivalents d'hydrogène et se change en propylammine :

$$C^6H^5Az + 2H^2 = C^6H^9Az.$$

4. Chauffé avec l'acide iodhydrique, à 280°, il se sature d'hydrogène et se dédouble en hydrure de propylène et ammoniaque :

$$C^6H^5Az + 3H^2 = C^6H^8 + AzH^3.$$

Cette dernière réaction résulte de la transformation de l'acide cyanhydrique, C^2HAz, en formène, C^2H^4, laquelle s'opère aussi bien sur l'acide cyanhydrique libre que sur l'acide cyanhydrique qui fait partie des éléments de l'éther cyanhydrique :

$$C^4H^4(C^2HAz) + 3H^2 = C^4H^4(C^2H^4) + AzH^3.$$

Or le nitrile propionique peut être préparé avec l'alcool, $C^4H^6O^2$; cette dernière réaction constitue donc une méthode générale pour préparer au moyen d'un alcool le carbure saturé qui en diffère par la substitution du formène, C^2H^4, aux éléments de l'eau, c'est-à-dire le carbure homologue supérieur :

Alcool. . . . $C^4H^4(H^2O^2)$. Hydrure de propylène. . . . $C^4H^4(C^2H^4)$.

§ 8. — **Éther nitrique** : $C^4H^4(AzO^5, HO)$.

1. Lorsque l'on fait réagir l'acide nitrique fumant sur l'alcool sans précautions spéciales, il s'établit immédiatement une violente

réaction, avec formation de produits complexes, au nombre desquels se trouve l'éther nitreux ; mais on n'obtient point d'éther nitrique.

Pour obtenir ce dernier, il faut éviter avec le plus grand soin la présence ou la formation de l'acide nitreux, laquelle est l'origine de ces réactions secondaires. On peut y parvenir en employant de l'acide nitrique monohydraté, privé d'acide nitreux par le passage d'un courant d'air, et soigneusement refroidi : on y fait arriver l'alcool absolu, par gouttelettes excessivement fines et que l'on mélange aussitôt dans toute la masse, afin de prévenir un échauffement local. Dès que l'on a ajouté à l'acide 10 à 15 centièmes de son poids d'alcool, on verse le tout rapidement dans une grande quantité d'eau : l'éther nitrique tombe au fond sous la forme d'une huile pesante.

Ce mode de préparation est assez intéressant dans la théorie ; mais en pratique, il est difficile et dangereux.

Il est préférable d'opérer avec l'acide nitrique ordinaire, auquel on ajoute à l'avance de l'urée, laquelle détruit l'acide nitreux avec formation d'azote.

2. *Préparation.* — La préparation se réalise ainsi : on fait un mélange de 50 grammes d'acide nitrique ordinaire très-pur et de 50 grammes d'alcool absolu. On a mis préalablement 1 gramme d'urée dans l'acide. Le mélange étant introduit dans une cornue munie d'un récipient, la réaction commence d'elle-même, ou sous l'influence d'une douce chaleur. Il passe d'abord de l'alcool étendu d'eau, puis de l'éther nitrique, qui forme bientôt une couche plus dense que l'eau et apparaît au fond du récipient. On arrête la distillation, lorsqu'il reste encore un huitième du liquide. Pour éviter les accidents, il est important de ne pas opérer sur plus de 100 à 150 grammes de mélange.

Cela fait, on ajoute de l'eau au liquide distillé, pour séparer tout l'éther, on le lave avec une solution alcaline étendue ; on le sèche sur de l'azotate de chaux anhydre et on le redistille avec précaution.

3. *Propriétés.* — L'éther nitrique est liquide, d'une odeur douce et agréable. Sa densité à 0° est 1,132°. Il bout à 86°. Il est insoluble dans l'eau.

Il se décompose avec explosion, à une température de 140° environ. On met en évidence la facilité avec laquelle il détonne, en surchauffant quelques gouttes de ce liquide dans un petit tube fermé par un bout ; l'explosion serait extrêmement violente si l'on opérait sur une quantité un peu notable. On explique cette propriété détonante de l'éther nitrique, en remarquant que, comme la poudre de guerre, ce corps est formé d'une matière combustible et d'une matière comburante.

4. L'action des alcalis mérite quelque détail. Quand ils sont très-étendus, l'éther nitrique se décompose lentement à 100°, en formant du nitrate de potasse et de l'alcool :

$$C^4H^4(AzO^5, HO) + KO, HO = C^4H^4(H^2O^2) + AzO^5, KO.$$

Mais, si la potasse est concentrée, on obtient de l'éther ordinaire:

$$2C^4H^4(AzO^5, HO) + 2(KO, HO) = C^4H^4(C^4H^6O^2) + 2(AzO^5, KO) + H^2O^2.$$

La potasse dissoute dans l'alcool produit également de l'éther ordinaire.

Avec l'ammoniaque dissoute dans l'eau ou dans l'alcool, l'éther nitrique forme à 100° du nitrate d'éthylammine :

$$C^4H^4(AzO^5, HO) + AzH^3 = C^4H^4(AzH^3), AzO^5, HO.$$

Signalons enfin la réaction suivante, bien qu'elle se rapporte à l'acide nitrique plutôt qu'à l'alcool. L'éther nitrique, traité par l'étain et l'acide chlorhydrique, c'est-à-dire par l'hydrogène naissant, se réduit avec formation d'alcool et d'oxyammoniaque, AzH^3O^2 :

$$C^4H^4(AzO^5, HO) + 5H^2 = C^4H^4(H^2O^2) + AzH^3O^2 + H^2O^2.$$

§ 9. — **Éther nitreux** : $C^4H^4(AzO^3, HO)$.

1. *Formation.*— L'éther nitreux se forme toutes les fois qu'on fait agir l'acide nitrique ou l'acide nitreux sur l'alcool, sur les éthers, enfin sur les alcalis éthyliques, par exemple, sur l'éthylammine (prise à l'état de sel) :

$$C^4H^4(AzH^3) + 2(AzO^3) = C^4H^4(AzO^3,HO) + Az^2 + H^2O^2.$$

2. *Préparation.* — On le prépare par l'action de l'acide nitrique sur l'alcool, en présence de la tournure de cuivre; on condense les produits dans des récipients bien refroidis. La réaction devient facilement explosive. L'éther nitreux est presque toujours souillé d'aldéhyde. On le purifie, autant que possible, par des lavages avec des solutions alcalines faibles et des rectifications à point fixe.

3. *Propriétés.* — L'éther nitreux est un liquide incolore, doué d'une odeur de pommes de reinette. Il se dissout dans 48 parties

d'eau, et se mêle avec l'alcool en toutes proportions. Sa densité à 4° est 0,89. Il bout à 18°.

Abandonné à lui-même, surtout s'il est humide, il se décompose peu à peu avec dégagement de gaz. Les alcalis, l'eau bouillante le détruisent immédiatement, avec formation d'alcool. L'hydrogène sulfuré régénère également l'alcool, en formant de l'ammoniaque :

$$C^4H^4(AzO^3,HO) + 3H^2S^2 = C^4H^4(H^2O^2) + AzH^3 + H^2O^2 + 3S^2.$$

§ 10. — **Ethers sulfuriques.**

1. *Théorie.* — L'acide sulfurique joue le rôle d'un acide bibasique. A ce titre, il doit fournir deux éthers, l'un neutre, l'autre acide :

Éther sulfurique neutre.	$\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\}(S^2O^6,H^2O^2)$,
Acide éthylsulfurique (monobasique). . .	$C^4H^4(S^2O^6, H^2O^2)$,
Ses sels : Éthylsulfates.	$C^4H^4(S^2O^6, HO, KO)$.

Il existe un certain nombre de corps isomères.

2. *Action de l'acide sulfurique sur l'alcool.* — L'action de l'acide sulfurique concentré sur l'alcool donne lieu à des phénomènes divers, qu'il importe d'abord d'énumérer :

1° Si l'on mélange peu à peu les deux corps refroidis à l'avance, en évitant tout dégagement de chaleur et en maintenant le tout vers zéro, aucune réaction chimique ne se produit d'abord; mais sous l'influence d'un contact très-prolongé, il se forme peu à peu un *acide éthylsulfurique particulier*, dont les sels diffèrent de ceux de l'acide ordinaire.

2° L'acide et l'alcool, mélangés à volumes égaux et sans précaution spéciale, donnent lieu à un vif dégagement de chaleur et à la production de l'*acide éthylsulfurique ordinaire*. Cependant la formation de cet acide n'est pas terminée immédiatement dans ces conditions, à moins que l'on ne chauffe le mélange au bain marie pendant quelque temps. En opérant avec équivalents égaux : $S^2H^2O^8 + C^4H^6O^2$, ce qui répond à peu près à volumes égaux, les deux tiers de l'acide sulfurique se changent en acide éthylsulfurique. C'est la présence de l'eau formée dans la réaction qui empêche la combinaison de devenir complète (p. 178).

3° Si l'on élève la température de ce mélange jusque vers 145°, il donne lieu à un dégagement d'*éther ordinaire* (v. l'histoire de ce corps).

4° Enfin, double-t-on la dose d'acide, la formation de l'éther ne s'observe plus; mais vers 170° on obtient un dégagement d'*éthylène*. Au-dessus de 170°, le mélange noircit, avec dégagement d'acide sulfureux, d'oxyde de carbone et formation d'un acide conjugué, noir et humique.

3. *Acide éthylsulfurique ou acide sulfovique*, $C^4H^4(S^2O^6, H^2O^2)$.— Ces faits étant connus, il sera facile de préparer l'acide éthylsulfurique. Après avoir mêlé l'acide sulfurique et l'alcool à volumes égaux, et chauffé le mélange à 100° pendant quelque temps, on le laisse refroidir; puis on verse goutte à goutte ce mélange dans 30 à 40 fois son poids d'eau, en évitant autant que possible toute élévation de température. On sature la liqueur par du carbonate de baryte en poudre fine, jusqu'à ce qu'elle présente une légère réaction alcaline. On filtre alors : l'excès d'acide sulfurique demeure insoluble sous la forme de sulfate de baryte, tandis que l'éthylsulfate de baryte, sel soluble, demeure dans la liqueur. On évapore celle-ci au bain marie et en présence d'une petite quantité de carbonate de baryte. Quand la liqueur est assez concentrée, on la filtre chaude et l'on évapore de nouveau au bain marie jusqu'à cristallisation.

On obtient ainsi l'*éthylsulfate de baryte*, $C^4H^4(S^2O^6,HO,BaO)+2Aq$. Ce sel cristallise en beaux prismes rectangulaires obliques, qui se présentent sous forme de tables blanches, d'un aspect gras tout particulier. La dissolution de ce sel peut être portée à 100° sans se décomposer rapidement, lorsqu'il a été préparé conformément au procédé ci-dessus.

L'*éthylsulfate de potasse* se prépare de même, si ce n'est que l'on sépare le sulfate de potasse par l'alcool, dans lequel il est insoluble, tandis que l'éthylsulfate s'y dissout.

L'*acide éthylsulfurique* lui-même, $C^4H^4(S^2O^6,H^2O^2)$, s'obtient en décomposant exactement par l'acide sulfurique une solution aqueuse d'éthylsulfate de baryte. On filtre et on évapore dans le vide : on obtient l'acide sous la forme d'un sirop épais et incristallisable.

4. L'acide éthylsulfurique, bouilli avec 15 à 20 fois son poids d'eau, se décompose en alcool qui distille et en acide sulfurique, qui demeure dans la cornue :

$$\underset{\text{Acide sulfurique,}}{C^4H^4(S^2O^6H^2O^2)} + H^2O^2 = \underset{\text{Alcool.}}{C^4H^4(H^2O^2)} + S^2O^6, H^2O^2.$$

Si l'on ajoute à cet acide le quart ou le cinquième de son poids d'eau seulement, il fournit de l'éther ordinaire.

Enfin, chauffé à l'état isolé, il se décompose avec production d'é-

thylène, de polyéthylène (huile de vin pesante), d'eau, d'acide sulfureux, etc.

Les agents oxydants agissent sur l'acide éthylsulfurique comme sur l'alcool.

5. *Isomères.* — Il existe deux autres composés isomériques avec l'acide éthylsulfurique ordinaire. L'un d'eux s'obtient en faisant agir l'alcool sur l'acide à basse température; ce corps forme des sels distincts, mais peu stables. Il se change dans l'acide ordinaire à 100°.

L'autre composé, désigné sous le nom d'*acide iséthionique* ou *éthylénosulfurique*, résulte de l'action de l'acide sulfurique fumant sur l'alcool, l'éther ou l'éthylène. Cet acide et ses sels sont très-stables : ni l'eau ni les alcalis hydratés ne les décomposent à 100°, et l'on ne sait pas en régénérer l'alcool. C'est un acide comparable à l'acide benzinosulfurique (p. 99).

L'iséthionate de potasse, chauffé avec la potasse fondante, donne naissance à l'acétylène :

$$2C^4H^5KS^2O^8 + 2KHO^2 = 2C^4H^2 + (S^2O^4,K^2O^2) + (S^2O^6K^2O^2) + 3H^2O^2 + H^2.$$

6. *Éther sulfurique neutre* . . . . . $\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\}(S^2O^6,H^2O^2)$.

L'action directe de l'acide sulfurique monohydraté sur l'alcool ne produit pas d'éther neutre, comme on vient de le dire, mais seulement un éther acide. Pour obtenir l'éther neutre, il faut diriger les vapeurs de l'acide sulfurique anhydre dans l'alcool absolu, ou dans l'éther soigneusement refroidi. Le produit est agité avec un peu d'éther ordinaire bien purifié; puis on ajoute de l'eau avec précaution. La couche surnageante renferme l'éther sulfurique, dissous dans l'éther ordinaire. On l'agite encore avec un lait de chaux, pour achever d'enlever les acides libres. On filtre et on élimine l'éther par évaporation.

On obtient un liquide incolore, oléagineux. Il ne peut être distillé et se décompose vers 130°.

§ 11. — **Éther sulfureux**. . . . $\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\}(S^2O^4, H^2O^2)$.

1. Cet éther se prépare en faisant agir le protochlorure de soufre sur l'alcool. Il bout à 160°. Sa densité à 0° est 1,106.

2. L'acide sulfureux étant bibasique, il doit exister un *acide éthylsulfureux :* $C^4H^4(S^2O^4,H^2O^2)$, résoluble par les alcalis en sulfite et en alcool. Ce corps a été à peine entrevu.

3. Mais on connait un acide isomérique, très-stable, qui répond à la combinaison de l'hydrure d'éthylène avec l'acide sulfurique : $C^4H^6S^2O^6$. Ce composé se prépare :

1° En faisant agir l'éther chlorhydrique ou iodhydrique sur un sulfite alcalin, vers 150° :

$$C^4H^5Cl + S^2O^4,Na^2O^2 = C^4H^5NaS^2O^6 + NaCl,$$

réaction fort importante, car elle s'applique en général aux corps chlorés, bromés, iodés.

2° En oxydant les éthers sulfhydriques (p. 191).

Les pseudoéthylsulfites ne sont décomposés ni par l'eau, ni par les alcalis à 100°. Mais si on les fait fondre avec de la potasse, ils produisent de l'éthylène :

$$2C^4H^5KS^2O^6 + 2KHO^2 = 2C^4H^4 + S^2O^4,K^2O^2 + S^2O^6,K^2O^2 + H^2O^2 + H^2.$$

§ 12. — **Éthers phosphoriques et phosphoreux.**

1. L'acide phosphorique, tribasique, fournit les éthers suivants.

1° *Éther phosphorique neutre*. . . . . $\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\}(PO^5, 3HO)$,

Liquide soluble dans l'eau et dans l'éther, formé par la réaction du phosphate d'argent sur l'éther iodhydrique.

2° Acide *diéthylphosphorique* (monobasique) $\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\}PO^5, 3HO)$,

Obtenu en abandonnant l'acide phosphorique vitreux dans une atmosphère saturée de vapeurs d'alcool absolu.

3° Acide *éthylphosphorique* (bibasique). . . . . $C^4H^4(PO^5, 3HO)$,

Obtenu en chauffant l'acide phosphorique vitreux à la température de 80° avec l'alcool marquant 95°. On sature par le carbonate de baryte, etc.

2. *Ether phosphoreux* . . . . $\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\}(PO^3,3HO)$.

Cet éther se prépare en traitant une solution éthérée d'alcoolate

de soude par le protochlorure de phosphore, ajouté goutte à goutte.

Il bout à 191°; il se dissout dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa densité est 1,075.

§ 13. — **Éther borique**. . . . . $\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\}(BO^3, 3HO)$.

1° Ce corps se prépare en dirigeant la vapeur du chlorure de bore, BCl^3, dans l'alcool absolu refroidi. On l'obtient aussi en distillant un mélange de borate de soude et d'éthylsulfate de potasse.

C'est un liquide incolore, bouillant à 119°, d'une densité égale à 0,885 à 0°.

Il se dissout dans l'eau, mais se décompose rapidement, en laissant séparer de l'acide borique.

Ce corps possède une flamme verte caractéristique, dont la production se manifeste chaque fois qu'on met un composé du bore en contact avec l'alcool et l'acide sulfurique.

§ 14. — **Ether silicique**. . . . . $\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\\C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\}(SiO^4, 4HO)$.

1. Ce corps dérive de l'hydrate silicique : $SiO^4,4HO$: sa formule représente 4 volumes de vapeur. On le prépare de la manière suivante.

Dans un vase contenant du chlorure de silicium refroidi, $SiCl^4$, on ajoute goutte à goutte de l'alcool, jusqu'à ce qu'on ait employé un léger excès d'alcool. On distille alors et on recueille ce qui passe entre 165 et 168°. La réaction est celle-ci :

$$SiCl^4 + 4C^4H^4(H^2O^2) = 4HCl + (C^4H^4)^4(SiO^4, 4HO).$$

2. L'éther silicique est un liquide incolore, d'une odeur éthérée. Il bout vers 166°, sa densité à 20° est 0,933. Il se dissout dans l'alcool et dans l'éther. Il est insoluble dans l'eau, qui le décompose lentement en alcool et acide silicique hydraté. Si l'action est lente, comme il arrive lorsque les vases qui le contiennent sont mal bouchés, on obtient un dépôt de silice, lequel va s'agglomérant avec le temps et donne lieu à des masses transparentes, comparables par leur aspect à l'hydrophane.

§ 15. — Éthers carboniques et dérivés.

1. Signalons enfin les éthers carboniques, lesquels peuvent être rangés à volonté parmi les éthers minéraux ou parmi les éthers organiques.

L'acide carbonique joue le rôle d'acide bibasique. A ce titre, il forme deux éthers, l'un neutre, l'autre acide. Les formules de ces éthers doivent être rapportées, non à l'acide anhydre, mais à la formule des carbonates : C^2O^4,M^2O^2.

Éther carbonique neutre. . . . . $\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\}(C^2O^4, H^2O^2)$,

Acide éthylcarbonique (monobasique). . . . $C^4H^4(C^2O^4,H^2O^2)$.

A ces deux éthers s'en rattachent divers autres, qui en représentent les chlorures acides et les amides.

2. *Ether carbonique neutre.* — L'éther carbonique neutre peut se préparer au moyen du carbonate d'argent et de l'éther iodhydrique Mais on l'obtient de préférence par l'action des métaux alcalins sur l'éther oxalique.

C'est un liquide incolore, d'une odeur éthérée. Il bout à 126°. Sa densité à 0° est égale à celle de l'eau; mais il est plus dilatable, car à 20° sa densité est devenue 0,978. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

Les alcalis hydratés le décomposent à la manière ordinaire.

L'ammoniaque, chauffée à 100° avec ce corps, le change en *urée*, $C^2H^4Az^2O^2$ (amide carbonique) :

$$\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\}(C^2H^2O^6) + 2AzH^3 = 2(C^4H^4,H^2O^2) + C^2H^4Az^2O^2.$$

A froid la réaction s'arrête à moitié chemin, en formant de l'éther carbamique (uréthane) : $C^4H^4(C^2O^4AzH^3)$:

3. *Acide éthylcarbonique* (*Acide carbovinique*). — Cet acide, ou plutôt son sel de potasse, s'obtient en dirigeant un courant d'acide carbonique dans une solution alcoolique de potasse. L'éthylcarbonate de potasse, $C^4H^4(C^2KHO^6)$ demeure dissous dans l'alcool et en est précipité par l'éther, sous la forme de paillettes brillantes. L'eau décompose ce sel en carbonate et alcool.

4. *Chlorure éthylcarbonique.* — A l'acide éthylcarbonique, comme aux acides monobasiques en général, répond un chlorure acide, $C^4H^4(C^2O^4HCl)$, qui se prépare par la réaction de l'oxychlorure car-

bonique sur l'alcool absolu. Il bout à 94°. Sa densité à 15° égale 1,139. L'eau le décompose à chaud. L'ammoniaque le change en éther carbamique.

5. *Ethers amidés.* — Enfin, à l'acide carbonique, se rattachent deux éthers amidés, savoir :

L'*éther carbamique*.............. $C^4H^4(C^2AzH^3O^4)$
et l'*éther cyanique*.............. $C^4H^4(C^2AzHO^2)$,

qui diffère du précédent par H^2O^2. Ce dernier offre quelque intérêt.

Ether cyanique. — L'éther cyanique se prépare en distillant au bain d'huile un mélange de 2 parties d'éthylsulfate de potasse et de 1 partie de cyanate de potasse récemment fabriqué. On condense les vapeurs dans un récipient refroidi. Le produit est un liquide (éther cyanique), mélangé de cristaux (éther cyanurique). On redistille le liquide au bain marie.

L'éther cyanique est un liquide incolore, doué d'une odeur très-irritante et excitant le larmoiement. Sa densité est 0,898. Il bout à 60°.

Au contact de l'eau, il se décompose en acide carbonique et diéthylurée.

L'ammoniaque le dissout en formant de l'éthylurée.

La réaction la plus remarquable de l'éther cyanique est celle qu'il éprouve de la part de la potasse, laquelle le dédouble en éthylammine et carbonate :

$$C^4H^4(C^2HAzO^2) + 2KHO^2 = C^4H^4(AzH^3) + C^2O^4, 2KO.$$

§ 16. — Éthers des acides organiques.

Nous allons nous occuper maintenant des éthers formés par les acides organiques. Leur histoire présente plus d'uniformité que celle des éthers formés par les acides minéraux.

Nous commencerons par les éthers des acides monobasiques appartenant à la série $C^{2n}H^{2n}O^4$, c'est-à-dire par les éthers acétique, formique, butyrique, valérianique, stéarique; puis nous examinerons l'éther benzoïque, qui appartient à une autre série; nous parlerons ensuite des éthers oxalique et succinique, etc., dérivés des acides bibasiques.

§ 17. — Ether acétique : $C^4H^4(C^4H^4O^4)$.

1. *Préparation.* — On prend 600 grammes d'acétate de soude fondu et divisé, on les introduit dans une cornue et on verse dessus, par

petites parties, un mélange fait à l'avance et refroidi de 360 grammes d'alcool à 95° et de 900 grammes d'acide sulfurique concentré. — On laisse reposer pendant un jour, puis on distille, tant qu'il passe de l'éther acétique. On agite le produit avec une solution concentrée de chlorure de calcium, renfermant une petite quantité de chaux éteinte, afin d'éliminer à la fois l'acide libre et l'alcool non combiné. On fait ensuite digérer sur du chlorure de calcium sec, dans la cornue même destinée à la rectification, et on distille.

2. *Propriétés physiques.* — L'éther acétique est un liquide mobile et incolore, doué d'une odeur propre fort agréable. Sa densité est 0,910 à 0°. Il bout à 74°. L'eau en dissout le onzième de son volume à 19°; mais elle ne s'y mêle pas en toutes proportions, à moins qu'il ne contienne de l'alcool, ce qui est le cas ordinaire. On conçoit aisément la cause de cette impureté, d'après le mode de préparation de l'éther acétique et la presque identité des points d'ébullition de l'alcool et de l'éther acétique.

Ce rapprochement des points d'ébullition est un fait général dans l'étude des éthers acétiques : leur point d'ébullition diffère à peine de celui de l'alcool dont ils dérivent.

Le chlorure de calcium sépare l'éther acétique de ses solutions aqueuses. Ce même chlorure de calcium sec et l'éther acétique forment un composé défini, cristallisé, lequel se dédouble à 100°.

L'alcool et l'éther se mêlent en toutes proportions avec l'éther acétique. Les réactions de l'éther acétique ont été indiquées avec détail dans l'histoire générale des éthers (p. 177 et suivantes).

L'éther acétique est contenu en petite quantité dans le vinaigre et dans certains vins.

§ 18. — **Éther formique et isomères** : $C^4H^4(C^2H^2O^4)$.

1. On le prépare en distillant 7 parties de formiate de soude sec, avec 6 parties d'alcool et 10 parties d'acide sulfurique préalablement mélangées. C'est un liquide doué d'une odeur de rhum. Sa densité est 0,945 à 0°. Il bout à 55°. Il se dissout dans 9 parties d'eau à 18°.

Les alcalis décomposent très-rapidement cet éther.

2. *Isomères de l'éther formique.* — Il existe deux autres composés isomériques avec l'éther formique, lesquels peuvent être également obtenus au moyen de l'alcool.

1° *Acide propionique.* — L'un est l'acide propionique, $C^6H^6O^4$, qui se forme par la réaction des alcalis sur l'éther cyanhydrique :

$$C^4H^4(C^2HAz) + 2H^2O^2 = C^6H^6O^4 + AzH^3.$$

C'est un corps fort stable et qui ne reproduit ni alcool ni acide formique, sous l'influence des alcalins.

2° *Acide éthylformique.* — L'autre est l'*acide éthylformique*, dont le sel de baryte peut être obtenu en faisant absorber l'oxyde de carbone par une solution de baryte anhydre dans l'alcool absolu. Cette action est très-lente; elle doit être effectuée à la température ordinaire. Elle donne naissance à un composé cristallisé, $C^2O^2(C^4H^5BaO^2)$, et à une petite quantité de propionate.

Le composé précédent traité par l'eau se décompose immédiatement en alcool et formiate de baryte :

$$C^2O^2(C^4H^5BaO^2) + H^2O^2 = C^2HBaO^4 + C^4H^6O^2.$$

Les éthylformiates peuvent également se former dans la réaction des métaux alcalins sur l'éther formique.

§ 19. — **Éther butyrique** : $C^4H^4(C^8H^8O^4)$.

1. Cet éther se forme rapidement lorsqu'on fait réagir l'acide butyrique et l'alcool, en présence d'un peu d'acide sulfurique. On distille; on lave le produit avec une solution alcaline étendue; on le dessèche sur le chlorure de calcium; puis on le rectifie.

L'éther butyrique est un liquide assez mobile, quoique plus oléagineux que l'éther acétique, plus léger que l'eau et insoluble dans ce menstrue, mais fort soluble dans l'éther et dans l'alcool.

2. Cet éther a une odeur d'ananas, qui appartient aussi et d'une manière plus spéciale à l'éther valérianique. Sa densité à 0° est 0,902. Il bout à 119°.

3. On a proposé d'employer l'éther butyrique pour parfumer les bonbons et les gelées; on l'emploie mêlé d'alcool, et son odeur est assez agréable, quoique un peu grossière. Mais il ne tarde pas, sous l'influence de l'humidité des pâtes ou de l'atmosphère, à éprouver un dédoublement partiel : ce qui fait apparaître l'odeur fétide de l'acide butyrique.

4. *L'éther valérianique* : $C^4H^4(C^{10}H^{10}O^4)$, se prépare comme l'éther butyrique. Il a pour densité à 0° : 0,883. Il bout à 133°.

§ 20. — **Ether stéarique** : $C^4H^4(C^{36}H^{36}O^4)$ **et analogues.**

1. *Préparation.* — On dissout l'acide stéarique dans l'alcool et l'on fait arriver un courant d'acide chlorhydrique sec dans la dissolution;

il faut maintenir chaude ladite solution d'acide stéarique. Après quelque temps, l'éther stéarique se sépare sous forme huileuse, tant en raison de la production de l'eau, qui a dilué l'alcool, que de la solubilité propre de l'éther dans l'alcool, moindre que celle de l'acide. On laisse refroidir le ballon, on ajoute de l'eau, l'éther se solidifie; on fait digérer sa solution éthérée avec de la chaux éteinte, puis on le fait cristalliser par évaporation.

2. *Propriétés.* — L'éther stéarique est solide et cristallisé, à la température ordinaire. Il a l'aspect d'un corps gras et fond à 33°. C'est à peine s'il peut être distillé sans décomposition. Il est insoluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool ordinaire; mais l'éther le dissout abondamment. Lorsqu'on prépare cet éther avec un acide qui n'est pas absolument pur, l'éther stéarique fond à une température inférieure à 33°, ce qui tient à la présence de l'éther margarique, corps fusible à 24°.

3. *Remarque sur les points de fusion des éthers gras.* — A mesure que l'équivalent de l'acide gras s'élève, le point de fusion de son éther monte également, comme le montrent les chiffres suivants :

Éther laurique.	$C^4H^4(C^{24}H^{24}O^4)$	fond à	— 10°,
Éther margarique.	$C^4H^4(C^{32}H^{32}O^4)$	—	+ 24°,
Éther stéarique.	$C^4H^4(C^{36}H^{36}O^4)$	—	+ 33°,
Éther arachique.	$C^4H^4(C^{40}H^{40}O^4)$	—	+ 50°,
Éther cérotique.	$C^4H^4(C^{54}H^{54}O^4)$	—	+ 60°.

Dans la série des éthers formés par l'union de l'acide stéarique avec les divers alcools, la progression des points de fusion est d'abord inverse, pour se relever ensuite :

Éther méthylstéarique.	$C^2H^2(C^{36}H^{36}O^4)$	fond à	+ 37°,
Éther stéarique.	$C^4H^4($ — $)$	—	+ 33°,
Éther amylstéarique.	$C^{10}H^{10}($ — $)$	—	+ 11°,
. . . .			
Éther éthalstéarique.	$C^{32}H^{32}(C^{36}H^{36}O^4)$	—	+ 55°.

§ 21. — Éther benzoïque : $C^4H^4(C^{14}H^6O^4)$.

1. *Préparation.* — Cet éther appartient à une autre série d'acides, monobasiques comme les précédents.

Pour le préparer, on opère avec l'acide benzoïque, l'alcool et l'acide chlorhydrique concentré; on fait bouillir pendant quelques heures; on sépare l'éther par une addition d'eau. On le lave avec une

solution étendue de carbonate de soude; puis on le rectifie, pour enlever l'excès d'acide benzoïque, et on le met digérer sur du chlorure de calcium; enfin on le distille à point fixe.

2. *Propriétés.* — C'est un liquide oléagineux, doué d'une odeur aromatique fort tenace. Il est insoluble dans l'eau.

Sa densité à 0° est 1,066; à 14°, 1,052.

Il bout à 213°.

Son indice de réfraction égale : 1,515.

3. *L'éther cinnamique*, $C^4H^4(C^{18}H^8O^4)$, corps analogue au précédent, a pour densité à 0°: 1,066 — Il bout à 267°.

§ 22. — **Ethers des acides bibasiques. — Ethers oxaliques.**

1° Éther oxalique neutre. . . . . $\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\}(C^4H^2O^8)$.

1. *Préparation.* — L'éther oxalique se prépare en faisant tomber goutte à goutte 1 partie d'alcool absolu sur 1 partie d'acide oxalique, déshydraté par la chaleur et chauffé vers 160°.

On peut encore distiller 1 partie de bioxalate de potasse avec un mélange de 1 partie d'alcool et de 2 parties d'acide sulfurique concentré; mais ce procédé, quoique d'une exécution plus facile, fournit un produit moins abondant et moins pur que le premier.

Dans tous les cas, on ajoute de l'eau au produit distillé : l'éther se précipite; on le sépare, on l'agite avec une solution étendue de carbonate de soude, puis avec du chlorure de calcium sec. On ne doit pas faire digérer trop longtemps sur ce dernier sel, qui finirait par décomposer l'éther. On décante alors l'éther et on le rectifie sur de la litharge pulvérisée.

2. L'éther oxalique est un liquide incolore, oléagineux, d'une odeur agréable, plus dense que l'eau, à peine soluble dans ce liquide. Il s'altère très-facilement à l'humidité.

Sa densité à 0° est de 1,102. Il bout à 185°. Sa formule représente 4 volumes de vapeur.

Cet éther est décomposé facilement par la potasse, avec production d'oxalate et d'alcool :

$$\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\}(C^4H^2O^8) + 2KHO^2 = 2C^4H^4(H^2O^2) + C^4K^2O^8.$$

3. *Réactions.* — Si l'on dissout l'éther oxalique dans une solution alcoolique de potasse, suivant la proportion exacte d'un équivalent

de potasse pour un équivalent d'éther, on obtient l'*éthyloxalate de potasse* sous la forme de paillettes cristallisées :

$$\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\}(C^4H^2O^8) + KHO^2 = C^4H^4(H^2O^2) + C^4H^4(C^4HKO^8).$$

L'ammoniaque aqueuse change l'éther oxalique en *oxamide* :

$$\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\}(C^4H^2O^8) + 2AzH^3 = 2C^4H^4(H^2O^2) + C^4H^4Az^2O^4.$$

Cette réaction est immédiate et très-facile à manifester, à cause de l'insolubilité de l'amide.

Avec l'ammoniaque alcoolique, la réaction s'arrête à moitié route, en formant de l'*éther oxamique* (oxaméthane) :

$$\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\}(C^4H^2O^8) + AzH^3 = C^4H^4(H^2O^2) + C^4H^4(C^4HAzO^6).$$

2° Éther succinique. . . . . $\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\}(C^8H^6O^8)$.

Cet éther se prépare en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique dans une solution alcoolique d'acide succinique.

Il bout à 217°; sa densité à 0° est 1,072.

3° Les éthers malique, tartrique, citrique neutres

se préparent en dissolvant les acides correspondants dans l'alcool; on sature d'acide chlorhydrique, puis on le neutralise avec du carbonate de soude et on agite la liqueur avec de l'éther. Ce dissolvant évaporé laisse les éthers en question, sous la forme de liquides sirupeux, fixes, solubles dans l'eau.

CHAPITRE CINQUIÈME

ÉTHERS FORMÉS PAR L'UNION DE DEUX ALCOOLS.

§ 1. — Théorie générale.

1. *Formules.* — Il existe une classe générale de composés formés par l'union de deux alcools, soit l'*éther éthylméthylique :*

$$C^2H^4O^2 + C^4H^6O^2 - H^2O^2 = C^2H^2(C^4H^6O^2).$$

Ces composés, désignés sous le nom d'*éthers mixtes*, comprennent comme cas particulier les anciens *éthers simples*, formés par la réunion de deux molécules du même alcool, tels que l'*éther ordinaire :*

$$C^4H^6O^2 + C^4H^6O^2 - H^2O^2 = C^4H^4(C^4H^6O^2).$$

Les éthers simples avaient été représentés d'abord par des formules moitié plus petites, C^4H^5O, et regardés comme formés par la déshydratation d'une seule molécule d'alcool. Comme cette formule ne répondait qu'à 2 volumes gazeux, par opposition aux autres formules organiques, on avait conçu des doutes sur son exactitude; or la découverte des éthers mixtes a établi la véritable constitution des anciens éthers simples, lesquels en représentent un cas particulier.

2. *Formation des éthers mixtes.* — On forme les éthers mixtes par double décomposition, en faisant réagir un alcoolate alcalin sur un éther iodhydrique:

$$C^4H^4(HI) + C^2H^3NaO^2 = C^4H^4(C^2H^4O^2) + NaI.$$

On peut encore les obtenir par la réaction de l'acide sulfurique sur les deux alcools mélangés. Soient, par exemple, les alcools méthylique et ordinaire. On sait que l'alcool ordinaire et l'acide sulfurique produisent de l'acide éthylsulfurique : $C^4H^4(S^2O^6, H^2O^2)$.

En faisant arriver l'alcool méthylique goutte à goutte au contact de ce dernier acide, une partie de l'alcool ordinaire est déplacée par le nouvel alcool, en formant de l'acide méthylsulfurique. Mais l'alcool ainsi déplacé s'unit à mesure et à l'état naissant avec une portion de l'alcool méthylique pour constituer l'éther mixte :

$$C^4H^4(S^2O^6,H^2O^2) + 2C^2H^4O^2 = C^2H^2(S^2O^6, H^2O^2) + C^4H^4(C^2H^4O^2) + H^2O^2.$$

3. *Réactions.* — Les éthers mixtes sont neutres et indécomposables par l'eau ou les alcalis étendus. Traités par l'acide sulfurique concentré, ils reproduiraient les deux acides sulfuriques éthérés, correspondants à leurs générateurs.

Traités par l'acide iodhydrique à 100°, ils régénèrent deux éthers iodhydriques :

$$C^2H^2(C^4H^6O^2) + 2HI = C^2H^2(HI) + C^4H^4(HI) + H^2O^2.$$

Le perchlorure de phosphore les transforme en deux éthers chlorhydriques :

$$C^2H^2(C^4H^6O^2) + PCl^5 = C^2H^2(HCl) + C^4H^4(HCl) + PCl^3O^2.$$

Les agents oxydants reproduisent les mêmes composés que s'ils agissaient sur les alcools générateurs, etc.

Abordons maintenant l'histoire de l'éther ordinaire ou éther hydrique, type de cette classe de composés.

§ 2. — **Ether ordinaire** : $C^4H^4(C^4H^6O^2)$.

1. *Formation.* — L'éther ordinaire se forme :

1° Au moyen de l'alcoolate de soude et de l'éther iodhydrique :

$$C^4H^5NaO^2 + C^4H^4(HI) = C^4H^4(C^4H^6O^2) + NaI.$$

2° On peut aussi faire agir la potasse ou la soude, simplement dissoutes dans l'alcool, sur les éthers chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique. La réaction est la même. La proportion d'éther formé renferme deux fois autant de carbone que l'éther bromhydrique employé, ce qui démontre que les éléments de l'alcool employé comme dissolvant interviennent dans la réaction :

$$C^4H^4(HBr) + C^4H^6O^2 + KO, HO = C^4H^4(C^4H^6O^2) + KBr + H^2O^2.$$

3° La réaction des alcalis ou des oxydes sur certains éthers composés forme aussi de l'éther ordinaire, même sans le concours de l'alcool. Par exemple, la potasse aqueuse décompose très-lentement à 120° l'éther bromhydrique, avec production d'éther ordinaire :

$$2C^4H^4(HBr) + 2(KO,HO) = C^4H^4(C^4H^6O^2) + 2KBr + H^2O^2.$$

On peut admettre que cette réaction rentre dans la précédente, l'alcool se formant d'abord et réagissant à mesure sur le reste de l'éther bromhydrique, avec le concours de l'alcali.

La potasse et l'éther nitrique fournissent à 100° soit de l'alcool, soit de l'éther, suivant que la potasse est diluée ou concentrée (p. 196).

L'oxyde d'argent et l'éther iodhydrique à 100° fournissent assez rapidement de l'éther ordinaire et de l'iodure d'argent.

4° On obtient encore l'éther ordinaire en faisant agir sur l'alcool : l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, l'acide arsénique l'acide chlorhydrique, le chlorure de zinc ou divers autres chlorures métalliques, enfin le chlorure de calcium, le chlorure de strontium (vers 400°), le chlorhydrate d'ammoniaque (vers 400°), etc.

La théorie de ces réactions est fondée sur une suite de doubles décompositions, analogues à celles qui ont été signalées plus haut.

§ 5. — **Préparation et propriétés de l'éther.**

1. *Préparation.* — On fait réagir l'acide sulfurique étendu de 2 équivalents d'eau sur l'alcool ordinaire; on porte le mélange d'acide et d'eau vers 140°, température de son ébullition, et on laisse tomber l'alcool goutte à goutte, de façon à maintenir la température à peu près constante. L'alcool se décompose à mesure en eau et en éther, et le tout passe à la distillation. On le recueille dans un récipient bien refroidi. L'acide sulfurique peut éthérifier des quantités très-considérables d'alcool : cependant il finit par s'altérer et noircir.

Le produit distillé est un mélange d'éther, d'eau, d'acide sulfureux, d'alcool, etc. On l'agite avec son volume d'eau, qui dissout l'alcool; l'éther surnage. On le décante, on le met en contact avec un lait de chaux et l'on distille au bain-marie. Si l'on veut enlever toute trace d'eau et d'alcool, on doit rectifier sur du chlorure de calcium et finalement sur du sodium.

2. *Propriétés physiques.* — L'éther est un liquide très-mobile et très-volatil, doué d'une saveur brûlante et fraîche; sa vapeur répand une odeur très-pénétrante et caractéristique. La densité de l'éther à 0° est 0,736. Il bout à 35°.

L'éther est soluble dans 10 parties d'eau environ, et l'éther dissout un soixantième de son volume d'eau.

Il se mêle avec l'alcool. Il dissout en petite quantité le soufre et le phosphore, mais abondamment l'iode, le brome et les chlorures ferrique, aurique, mercurique, platinique. Agité avec les solutions aqueuses de ces chlorures, il en enlève une partie à l'eau. Il dissout abondamment les matières grasses, les résines, les carbures, certains alcalis : cette propriété le rend souvent très-utile en analyse organique. La plupart des sels inorganiques sont insolubles dans l'éther.

L'éther des pharmaciens est toujours mélangé d'alcool, ce qui modifie ses propriétés dissolvantes. Par exemple, il dissout le tannin et le collodion, corps insolubles dans l'éther pur.

3. Quelques remarques sur les propriétés de la vapeur d'éther. Elle est extrêmement inflammable; d'ailleurs elle est lourde et se répand facilement dans l'air, avec lequel elle forme un mélange détonant. On peut mettre de l'éther dans un verre, et l'enflammer à distance, en plaçant une allumette dans le courant d'air qui emporte la vapeur. Aussi l'éther est-il souvent la cause d'accidents redoutables. Il ne doit jamais être manié au voisinage d'une lumière ou d'un foyer.

L'eau n'éteint pas la flamme de l'éther, car l'éther surnage et prend presque aussitôt l'état gazeux. Cependant l'éther est moins inflammable que certains autres liquides volatils, tels que le sulfure de carbone. En effet, un charbon rouge de feu n'enflamme pas l'éther, tandis qu'il allume immédiatement le sulfure de carbone. On peut même rouler un charbon rouge de feu dans l'éther, de façon à en éteindre la surface, puis s'en servir encore pour enflammer le sulfure de carbone.

§ 4. — Réactions de l'éther.

1. *Chaleur.* — L'éther ne commence à se décomposer que vers 450°.

Au rouge sombre, il fournit de l'aldéhyde, de l'éthylène, de l'eau, de l'oxyde de carbone.

Au rouge vif, on obtient de l'eau, de l'oxyde de carbone, de l'éthylène, de l'acétylène, du gaz des marais, du charbon, etc. La progression de ces réactions est la même qu'avec l'alcool (V. p. 164).

2. *Hydrogène.* — L'hydrogène naissant, c'est-à-dire l'acide iodhydrique, change l'éther à 280° en hydrure d'éthylène :

$$C^4H^4(C^4H^6O^2) + 2H^2 = 2C^4H^6 + H^2O^2.$$

3. *Oxygène.* 1° Si l'on enflamme un mélange de vapeur d'éther avec un excès d'oxygène, il y a production d'eau et d'acide carbonique, avec une violente explosion :

$$C^8H^{10}O^2 + 12O^2 = 4C^2O^4 + 5H^2O^2.$$

2° Cette même vapeur, enflammée dans une éprouvette au contact de l'air, donne naissance à une grande quantité d'acétylène.

3° A froid l'oxygène de l'air agit lentement sur l'éther, surtout s'il est humide, et produit de l'aldéhyde, de l'éther acétique, de l'acide acétique, etc.

4° Cette oxydation est singulièrement activée par la présence du platine, comme le montre la lampe sans flamme.

L'éther qui a éprouvé un commencement d'oxydation, jouit d'une façon très-marquée de la propriété de servir d'intermédiaire à certaines oxydations, comme le fait l'essence de térébenthine (p. 133). Cette circonstance et la présence de l'acide acétique rendent incommode et même dangereux, dans les applications médicales, l'éther qui a subi un commencement d'altération.

5° Les acides suroxygénés et les peroxydes agissent sur l'éther comme sur l'alcool.

4. *Chlore.* — Le chlore attaque l'éther avec une grande violence. En refroidissant à l'avance ce liquide, on obtient une série de produits de substitution, tels que :

1° L'*éther bichloré*, $C^8H^8Cl^2O^2$. Ce corps bout entre 140° et 147°. Les alcalis le décomposent en alcool et acide acétique :

$$C^8H^8Cl^2O^2 + 3KHO^2 = C^4H^4(H^2O^2) + C^4H^3KO^4 + 2KCl + H^2O^2.$$

2° L'*éther quadrichloré*, $C^8H^6Cl^4O^2$;

3° L'*éther perchloré*, $C^8Cl^{10}O^2$. Ce corps cristallise en octaèdres à base carrée ; il est fusible à 69°. La chaleur le dédouble en chlorure d'éthylène perchloré et aldéhyde perchloré :

$$C^8Cl^{10}O^2 = C^4Cl^6 + C^4Cl^4O^2.$$

Chauffé avec une solution alcoolique de monosulfure de potassium, il perd 4 équivalents de chlore et se change en *Chloroxéthose :* $C^8Cl^6O^2$, corps oléagineux qui bout à 210°, et régénère l'éther perchloré sous l'influence du chlore.

5. *Métaux alcalins.* — Ces métaux n'attaquent l'éther que lentement et avec difficulté ; l'action s'arrête bientôt d'elle-même.

Les alcalis hydratés sont sans action sur l'éther, même à 100°. Vers 250°, ils le changent en acétate, comme l'alcool.

6. *Acides.* — L'acide sulfurique monohydraté absorbe l'éther ; si l'on chauffe légèrement la solution, on obtient de l'acide éthylsulfurique.

De même l'acide chlorhydrique produit à 100° de l'éther chlorhydrique ; l'acide iodhydrique produit de l'éther iodhydrique, etc. — Les acides organiques agissent de la même manière, mais seulement au-dessus de 300° : l'acide acétique, par exemple, donne ainsi naissance à l'éther acétique.

CHAPITRE SIXIÈME

ALCOOLS MONOATOMIQUES PROPREMENT DITS.

I. — Série éthylique : $C^{2n}H^{2n+2}O^2$.

§ 1. — **Alcool méthylique** : $C^2H^4O^2$.

1. La théorie générale des alcools monoatomiques et leur liste ont été exposées dans le livre III, chapitre Ier, p. 144 et 147; nous avons développé l'histoire de l'alcool ordinaire, envisagé comme type de ces composés. Nous allons maintenant résumer l'histoire des principaux alcools monoatomiques, en commençant par la série éthylique, $C^{2n}H^{2n+2}O^2$.

L'alcool méthylique, $C^2H^4O^2$ ou $C^2H^2(H^2O^2)$, est le plus simple de tous.

Il diffère de l'alcool ordinaire par C^2H^2; il peut être regardé comme l'hydrate d'un carbure C^2H^2, le *méthylène*, inconnu jusqu'à ce jour.

2. *Formation*. 1° L'alcool méthylique peut être préparé synthétiquement au moyen de formène, C^2H^4, comme nous l'avons indiqué p. 68. En effet la réaction du chlore sur le formène produit l'éther méthylchlorhydrique et celui-ci, décomposé par la potasse aqueuse, fournit l'alcool méthylique :

$$C^2H^2(H^2) + Cl^2 = C^2H^2(HCl) + HCl,$$
$$C^2H^2(HCl) + KHO^2 = C^2H^2(H^2O^2) + KCl.$$

2° Les éthers méthyliques, décomposés par les alcalis, reproduisent l'alcool méthylique; c'est ce qui arrive par exemple à l'essence naturelle de *gaultheria*, formée en grande partie d'éther méthylsalicylique

3° La méthylammine, traitée par l'acide nitreux, fournit de l'éther méthylnitreux :

$$C^2H^2(AzH^3) + 2AzHO^4 = C^2H^2(AzHO^4) + Az^2 + 2H^2O^2.$$

Une réaction analogue fournit de l'éther méthylnitreux, et par

suite de l'alcool méthylique, avec divers alcalis organiques, avec la brucine par exemple.

4° Enfin l'alcool méthylique se produit, en même temps que certains de ses éthers, dans la distillation du bois.

3. *Préparation.* — C'est des produits de la distillation du bois que l'on extrait l'alcool méthylique : il s'y trouve contenu à la dose de un centième environ. Sa purification est difficile, parce qu'il est associé à des produits pyrogénés analogues.

1° On redistille d'abord à plusieurs reprises, de façon à isoler les produits volatils entre 60 à 70°. On obtient ainsi l'alcool méthylique, mélangé avec de l'acétone, de l'éther méthylacétique, etc.; c'est le produit commercial.

2° Pour le purifier on y ajoute 2 1/2 p. d'eau : ce qui précipite les carbures ; on laisse reposer ; on décante le liquide aqueux qui renferme tout l'alcool ; on y ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique, pour saturer l'ammoniaque, et on distille, en recueillant seulement le premier tiers.

On termine par une ou deux distillations sur la chaux vive, précédées d'une digestion prolongée avec cet alcali, afin de décomposer l'éther méthylacétique et de dessécher l'alcool.

3° Mais l'alcool méthylique ainsi préparé renferme encore divers corps étrangers, qui se colorent en rouge au contact de l'acide sulfurique concentré. Pour en compléter la purification, il faut le changer en *éther méthyloxalique*, composé cristallisé et bien défini. A cet effet on distille ensemble une partie d'alcool méthylique, une partie d'acide sulfurique et deux parties de bioxalate de potasse. L'éther cristallise ; on l'égoutte, on l'exprime ; puis on le décompose, en le distillant avec l'eau et la chaux éteinte. On déshydrate le produit final, au moyen de la chaux vive et d'une dernière rectification.

4. *Propriétés.* — L'alcool méthylique est un liquide mobile, doué d'une odeur spiritueuse très-franche, lorsqu'il est exempt de produits empyreumatiques. Sa densité à 0° est 0,814. Il bout à 66°, avec des soubresauts. Il brule avec une flamme pâle et peu éclairante.

Il se mêle à l'eau en toutes proportions ; mais il est précipité de cette solution par le carbonate de potasse. Le chlorure de calcium ne précipite pas l'alcool méthylique, non plus que l'alcool ordinaire, de ses dissolutions aqueuses.

Les actions dissolvantes de l'alcool méthylique sont en général intermédiaires entre celles de l'eau et celles de l'alcool ordinaire. Il forme avec la baryte un méthylate cristallisé : $C^2H^3BaO^2$.

5. *Réactions.* — *Chaleur.* — L'alcool méthylique commence à se

décomposer vers 400°, c'est-à-dire à une température plus basse que l'alcool ordinaire.

Au rouge, il fournit de l'oxyde de carbone :

$$C^2H^4O^2 = C^2O^2 + 2H^2,$$

du formène :

$$2C^2H^4O^2 = C^2H^4 + C^2O^4 + 2H^2,$$

de l'acétylène :

$$2C^2H^4O^2 = C^4H^2 + H^2 + 2H^2O^2,$$

et ses dérivés (éthylène, benzine, etc.).

6. *Hydrogène.* — L'alcool méthylique, traité par l'acide iodhydrique, se change d'abord en éther méthyliodhydrique, qui, sous l'influence d'un excès de réactif, se change en formène vers 200°; mais la réaction ne devient complète qu'à 270° :

$$C^2H^2(H^2O^2) + HI = C^2H^2(HI) + H^2O^2,$$
$$C^2H^2(HI) + HI = C^2H^4 + I^2.$$

7. *Oxygène.* 1° L'oxygène libre et la vapeur d'alcool méthylique brûlent, au rouge, avec formation d'eau et d'acide carbonique :

$$C^2H^4O^2 + 3O^2 = C^2O^4 + 2H^2O^2.$$

2° En présence du noir de platine, l'oxydation se produit dès la température ordinaire. Elle est moins nette que celle de l'alcool ordinaire. Elle donne naissance à l'*acide formique* :

$$C^2H^4O^2 + 2O^2 = C^2H^2O^4 + H^2O^2.$$

On observe aussi l'*aldéhyde méthylique*, ou plutôt un polymère : $(C^2H^2O^2)^n$.

3° Les acides suroxygénés et les peroxydes métalliques, additionnés d'acide sulfurique, transforment aussi l'alcool méthylique en acide formique, puis en acide carbonique. En même temps, on observe l'*aldéhyde méthylique* et l'*éther diméthylaldéhydique* (*méthylal*), $C^2H^2(C^2H^2O^2[C^2H^4O^2])$, liquide éthéré qui bout à 42°.

4° Enfin la vapeur d'alcool méthylique, dirigée sur la chaux sodée vers 250°, donne également naissance à l'acide formique :

$$C^2H^4O^2 + KHO^2 = C^2HKO^4 + 2H^2.$$

8. *Chlore.* — Le chlore attaque énergiquement l'alcool méthylique : le produit final est un corps cristallisé, $C^4HCl^3O^2$.

Distillé avec le chlorure de chaux, l'alcool méthylique produit du *formène trichloré* (chloroforme) :

$$C^2H^4O^2 + 2Cl^2 = C^2HCl^3 + HCl + H^2O^2.$$

Le brome, en présence des alcalis, change de même l'alcool méhylique en bromoforme, C^2HBr^3.

9. *Métaux.*— Les métaux alcalins se dissolvent dans l'alcool méthylique, avec dégagement d'hydrogène et formation de méthylates cristallisables, $C^2H^3NaO^2$.

10. *Acides.* — Les acides donnent naissance à des éthers, suivant des réactions toutes pareilles à celles qu'ils exercent sur l'alcool ordinaire.

Nous allons décrire quelques-uns de ces composés.

§ 2. — Ethers méthyliques.

1. Ethers formés par les acides minéraux.

1. *Ether méthylchlorhydrique* : $C^2H^2(HCl)$.
   Voir formène chloré, p. 67.
2. *Ether méthylbromhydrique* : $C^2H^2(HBr)$.
   Densité à 0° : 1.664. Bout à 13°. — Voir la préparation de l'éther bromhydrique, p. 189.
3. *Ether méthyliodhydrique* : $C^2H^2(HI)$.
   Densité à 0° : 2.119. Bout à 43°. — Voir la préparation de l'éther iodhydrique, p. 189.
4. *Ethers méthylsulfhydriques.*
   Ether neutre : $\left.\begin{matrix}C^2H^2\\C^2H^2\end{matrix}\right\}(H^2S^2)$. Bout à 41°.
   Ether bisulfuré : $\left.\begin{matrix}C^2H^2\\C^2H^2\end{matrix}\right\}(H^2S^4)$. Densité à 0° : 1.064. Bout à 112°.
   Ether acide : $C^2H^2(H^2S^2)$. Bout à 21°.
   Sels. . . . . $C^2H^2(KHS^2)$.
5. *Ether méthylnitrique* : $C^2H^2(AzO^5, HO)$.

Cet éther est plus facile à préparer que l'éther éthylnitrique. On mélange 2 parties d'acide sulfurique et 1 partie d'alcool méthylique et on fait agir ce mélange sur 1 partie de nitrate de potasse en poudre. La réaction s'accomplit d'elle-même. On distille, on lave avec de l'eau le liquide condensé. Après avoir rectifié plusieurs fois sur du

massicot, on obtient un liquide neutre, peu soluble dans l'eau, doué d'une odeur aromatique. Il détonne par la chaleur, à une température supérieure à 150°.

Sa densité à 20° est 1.182. Il bout à 66°.

Sa décomposition par la potasse concentrée produit de l'*éther méthylique*, conformément à ce qui a été dit à l'occasion de l'éther nitrique ordinaire (p. 196). Mais cette réaction se manifeste ici d'une manière plus frappante. Comme l'éther méthylique est gazeux à la température ordinaire, on peut faire l'expérience en mettant sous une éprouvette pleine de mercure un peu d'éther méthylnitrique et de potasse : au bout de quelques jours, l'éprouvette est pleine d'éther gazeux :

$$2C^2H^2(AzO^5, HO) + 2(KO, HO) = C^2H^2(C^2H^4O^2) + 2(AzO^5, KO) + H^2O^2.$$

L'ammoniaque change l'éther méthylnitrique en nitrate de *méthylammine* :

$$C^2H^2(AzO^5, HO) + AzH^3 = C^2H^2(AzH^3) + AzH^3, AzO^5, HO.$$

6. L'*éther méthylnitreux* : $C^2H^2(AzO^3,HO)$,

Se prépare en chauffant l'alcool méthylique avec de l'acide azotique et du cuivre métallique, ou de l'acide arsénieux. On condense les produits dans un mélange refrigérant.

Sa densité à + 15° est 0,99. Il bout à — 12°.

7. *Ethers méthylsulfuriques*.

Éther neutre : $\left.\begin{matrix} C^2H^2 \\ C^2H^2 \end{matrix}\right\} (S^2O^6, H^2O^2)$.

On prépare ce corps en distillant très-lentement un mélange de 1 p. d'alcool méthylique et de 8 à 10 p. d'acide sulfurique concentré. On agite avec une solution concentrée de chlorure de calcium le liquide distillé, puis on le rectifie sur la baryte anhydre.

C'est un liquide oléagineux, peu soluble dans l'eau, d'une densité égale à 1,324 à 22°. Il bout à 188°.

L'eau le décompose, surtout à chaud, en alcool méthylique et acide méthylsulfurique; ce dernier peut être complètement dédoublé, par une action prolongée de l'eau.

2° *Éther acide*, ou *acide méthylsulfurique* : $C^2H^2(S^2O^6, H^2O^2)$.

Se prépare comme l'acide éthylsulfurique (p. 198). L'acide méthylsulfurique est cristallisable. Ses sels sont solubles et bien cristallisés; $C^2S^2(S^2O^6, MO,HO)$.

8. *Ether méthylcyanhydrique* : $C^2H^2(C^2HAz){=}C^4H^3Az$.

Cet éther présente des phénomènes d'isomérie tout pareils à ceux de l'éther cyanhydrique ordinaire (p. 192). Nous parlerons seulement ici du *nitrile acétique*. Il se prépare exactement par les mêmes procédés et offre des réactions semblables.

Sa densité à 0° est 0,835. Il bout à 71°.

9. *Ether méthylcyanique* : $C^2H^2(C^2HAzO^2)$, bout à 40°.

II. Éthers formés par les acides organiques.

10. *Ether méthylacétique* : $C^2H^2(C^4H^4O^4)$.

Cet éther se prépare comme l'éther acétique, en distillant un mélange d'acétate de soude sec, d'alcool et d'acide sulfurique (p. 203). C'est un liquide neutre, assez soluble dans l'eau et qui bout à 56°. Sa densité à 0° est 0,956.

La composition de ce corps donne lieu à une remarque très-importante : elle est la même que celle de l'éther éthylformique :

$$C^2H^4O^2 + C^4H^4O^4 - H^2O^2 = C^6H^6O^4 = C^2H^2(C^4H^4O^4).$$
$$C^4H^6O^2 + C^2H^2O^4 - H^2O^2 = C^6H^6O^4 = C^4H^4(C^2H^2O^4).$$

Non seulement les formules sont les mêmes; mais les propriétés physiques sont à près identiques; car les 2 éthers ont la même densité à l'état gazeux, comme à l'état liquide; le même point d'ébullition, le même coefficient de dilatation, le même indice de réfraction. Les différences qu'on peut signaler entre eux ne surpassent guère les erreurs d'observation.

Cependant ces deux corps ne sont pas identiques : il suffit de les traiter par la potasse pour les distinguer. L'éther méthylacétique reproduit l'alcool méthylique et l'acide acétique; tandis que l'éther éthylformique régénère l'acide formique et l'alcool ordinaire.

Rappelons que les corps de cette nature sont appelés *métamères* (p. 87, 107, 110), étant tels que l'un des générateurs du corps métamère présente avec le générateur correspondant du second la même différence qui distingue en sens inverse les deux autres générateurs.

11. *Ether méthylformique* : $C^2H^2(C^2H^2O^4)$.

Ce corps se prépare exactement comme l'éther formique ordinaire (V. p. 204).

Sa densité à 0° est 0,998. Son point d'ébullition est 33°4.

12. *Ether méthylbutyrique* : $C^2H^2(C^8H^8O^4)$.

Sa densité à 0° est 909. Il bout à 98°.

13. *Ether méthylbenzoïque* : $C^2H^2(C^{14}H^6O^4)$.

Sa densité à 0° est 1,103. Il bout à 199°.

14. *Acide méthylsalicylique :* $C^2H^2(C^{14}H^6O^6)$.

Sa densité à 0° est 1,197. Il bout à 223°.

15. *Ether méthyloxalique :* $\left.\begin{matrix} C^2H^2 \\ C^2H^2 \end{matrix}\right\} (C^4H^2O^8)$.

On a indiqué la préparation de cet éther, remarquable par sa cristallisation. Il fond à 50°. Il bout à 164°.

III. — Éthers mixtes.

Ether méthylique, $C^2H^2(C^2H^4O^2)$.

1. La réaction de l'acide sulfurique concentré sur l'alcool méthylique donne lieu à trois phénomènes successifs, suivant les proportions relatives et la température.

1° Mélange-t-on l'acide et l'alcool à la températnre ordinaire; il se produit de la chaleur et il y a formation d'*acide méthylsulfurique*.

2° Si l'on chauffe un mélange des deux corps, dans le rapport de 1 partie d'alcool pour 2 parties d'acide, il ne tarde pas à se dégager un gaz, l'*éther méthylique*. On le lave dans une solution de potasse concentrée et on le recueille sur le mercure.

3° En opérant lentement, avec un grand excès d'acide, et en évitant que la température s'élève trop, on obtient l'*éther méthylsulfurique* (p. 199).

4° Si l'on élève rapidement la température, il se dégage de l'acide sulfureux, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone; etc.; en même temps la masse se carbonise.

2. Soit donc l'éther méthylique; on remarquera que sa formule brute est la même que celle de l'alcool ordinaire :

$$C^2H^2(C^2H^4O^2) = C^4H^6O^2$$

L'éther méthylique est gazeux, doué d'une odeur éthérée. Il se liquéfie par le froid et bout à —23°,6.

Il est très-soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther.

§ 5. — **Alcool amylique :** $C^{10}H^{12}O^2$ **ou** $C^{10}H^{10}(H^2O^2)$.

1. *Préparation.* — Cet alcool se produit en petite quantité dans la fermentation alcoolique de diverses substances, telles que les pommes de terre, le blé, la betterave, etc. Vers la fin de la distillation de l'alcool ordinaire, on observe un corps oléagineux, formé par un mélange des alcools amylique, butylique, etc. et de leurs éthers. On

agite cette huile avec de l'eau, pour éliminer les parties solubles; on décante la couche qui surnage et on la soumet à des distillations fractionnées. En prenant ce qui passe de 120° à 135° on obtient l'alcool amylique brut.

On lave encore ce produit avec de l'eau, on le sèche sur du chlorure de calcium, on le fait digérer avec de la potasse, puis on le rectifie et l'on recueille ce qui passe à 132°.

2. *Propriétés.* — L'alcool amylique est moins fluide que les précédents. Il a une odeur forte et désagréable qui prend à la gorge. Sa consistance est oléagineuse. Il bout à 132° et cristallise à — 20°. Sa densité à 0° est 0,825.

Il est peu soluble dans l'eau, mais il se mêle avec l'alcool et l'éther.

Il brûle avec une flamme éclairante et fuligineuse.

3. *Réactions.* — *Chaleur.* — L'alcool amylique, dirigé à travers un tube rouge, se décompose en fournissant de l'eau, de l'amylène, $C^{10}H^{10}$, des carbures homologues inférieurs, de l'acétylène, etc.

4. *Oxygène.*— L'alcool amylique absorbe l'oxygène sous l'influence du noir de platine, et se change en *aldéhyde amylique*, $C^{10}H^{10}O^2$, et en *acide valérique*, $C^{10}H^{10}O^4$.

Les mêmes effets se produisent sous l'influence des acides et oxydes suroxygénés tels, par exemple, que l'acide chromique ou le mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique étendu.

5. *Métaux alcalins.* — Ils se dissolvent dans l'alcool amylique avec dégagement d'hydrogène, et formation d'*amylates* cristallisables :

$$\underset{\text{Alcool amylique.}}{C^{10}H^{12}O^2} + Na = \underset{\text{Amylate de sodium.}}{C^{10}H^{11}NaO^2} + H.$$

6. *Acides.* — Les acides en général se combinent à l'alcool amylique pour former des éthers, dont il sera question tout à l'heure.

Signalons seulement l'action de l'acide sulfurique. A froid, il forme un *acide amylsulfurique*, $C^{10}H^{10}(S^2H^2O^8)$. Si l'on élève la température du mélange, on obtient du *diamylène*, $(C^{10}H^{10})^2$, et des polymères plus élevés; mais on n'observe point d'amylène dans ces circonstances; ce qui s'explique parce que l'acide sulfurique change l'amylène en polymère.

Pour obtenir l'amylène, $C^{10}H^{10}$, il faut avoir recours au chlorure de zinc (V. p. 84.)

§ 4. — Ethers amyliques.

1. — Éthers amyliques dérivés des acides minéraux.

1. *Ether amylchlorhydrique*, $C^{10}H^{10}$ (HCl).

Ce corps se prépare en distillant l'alcool amylique avec le perchlorure de phosphore :

$$C^{10}H^{10}(H^2O^2) + PCl^5 = C^{10}H^{10}(HCl) + PCl^3O^2 + HCl.$$

On l'obtient plus simplement, en distillant l'alcool à plusieurs reprises avec l'acide chlorhydrique concentré. On agite le produit distillé avec l'acide chlorhydrique concentré, pour dissoudre l'excès d'alcool amylique; on le lave, on le sèche sur du chlorure de calcium et on distille de nouveau, en recueillant ce qui passe vers 100 à 102°.

L'éther amylchlorhydrique a pour densité à 0° : 0,886. Il bout à 101°. Il est insoluble dans l'eau.

2. *Ether amylbromhydrique*, $C^{10}H^{10}(HBr)$.

Densité à 0° : 1,166. Bout à 119°.

3. *Ether amyliodhydrique*, $C^{10}H^{10}(HI)$.

Densité à 0° : 1,468. Bout à 147°.

4. *Ether amylsulfhydrique*, $C^{10}H^{10}(H^2S^2)$.

Densité à 0° : 0,855. Bout à 120°.

5. *Ether amylnitrique*, $C^{10}H^{10}(AzHO^6)$.

Densité à 10° : 0,994. Bout à 148°.

6. *Ether amylnitreux*, $C^{10}H^{10}(AzHO^4)$.

Densité à 0° : 0,877. Bout à 95°.

II. — Éthers dérivés des acides organiques.

7. *Ether amylformique*, $C^{20}H^{10}(C^2H^2O^4)$.

Densité à 20° : 0,883. Bout à 112°.

8. *Ether amylacétique*, $C^{10}H^{10}(C^4H^4O^4)$.

Densité à 0° : 0,884. Bout à 138°.

Ce corps est doué d'une odeur de poires assez agréable.

9. *Ether amylvalérique*, $C^{10}H^{10}(C^{10}H^{10}O^4)$.

Densité à 0° : 0,879. Bout à 188°.

10. *Ether amylbenzoïque*, $C^{10}H^{10}(C^{14}H^6O^4)$.

Densité à 0° : 1,004; à 14° 0,992. Bout à 261°.

11. *Ether amylcyanhydrique*, $C^{10}H^{10}(C^2HAz) = C^{12}H^{11}Az$.

Cet éther (capronitrile) bout à 146°. Bouilli avec la potasse, il se change en acide caproïque :

$$C^{12}H^{11}Az + 2H^2O^2 = C^{12}H^{12}O^4 + AzH^3.$$

III. — Éthers mixtes.

1. *Ether amylique* : $C^{10}H^{10}(C^{10}H^{12}O^2)$.

Ce corps se prépare au moyen de l'éther amyliodhydrique et de l'amylate de soude.

$$C^{10}H^{10}(HI) + C^{10}H^{11}NaO^2 = C^{10}H^{10}(C^{10}H^{12}O^2) + NaI.$$

Il bout à 176°.

2. *Ether éthylamylique :* $C^{10}H^{10}(C^4H^6O^2)$.

Ce corps se prépare au moyen de l'éther amyliodhydrique et de l'alcoolate de soude, ou plus simplement au moyen d'une solution alcoolique de potasse :

$$C^{10}H^{10}(HI) + C^4H^5NaO^2 = C^{10}H^{10}(C^4H^6O^2).$$

Il bout à 112°.

§ 5. — **Alcool caprylique** : $C^{16}H^{16}(H^2O^2)$.

1. *Préparation.* — Ce corps se prépare en distillant rapidement 2 parties d'huile de ricin avec une partie de potasse solide. On rectifie deux ou trois fois sur la potasse solide, puis on recueille ce qui passe de 178 à 180°.

La formation de l'alcool caprylique est fondée sur la décomposition de l'acide ricinolique, $C^{36}H^{34}O^6$, (contenu dans l'huile de ricin sous forme de glycéride) en acide sébacique, $C^{20}H^{18}O^8$ et alcool :

$$C^{36}H^{34}O^6 + 2KHO^2 = C^{20}H^{16}K^2O^8 + C^{16}H^{18}O^2 + H^2.$$

2. *Propriétés.*— L'alcool caprylique est un liquide incolore, d'une odeur aromatique, insoluble dans l'eau; miscible avec l'alcool et l'éther. Il bout à 178°. Sa densité est 0,823 à 17°.

3. *Ethers :*

Son éther chlorhydrique.	$C^{16}H^{16}(HCl)$	bout	à 75°,
Son éther bromhydrique.	$C^{16}H^{16}(HBr)$		à 190°,
Son éther iodhydrique.	$C^{16}H^{16}(HI)$		vers 200°,
Son éther nitrique.	$C^{16}H^{16}(AzHO^6)$		à 180°.

§ 6. — **Alcool éthalique** : $C^{32}H^{32}(H^2O^2)$.

1. *Préparation.* — On prépare l'éthal au moyen du blanc de baleine, substance cristalline qui se dépose dans l'huile de cachalot. On la purifie par des cristallisations répétées dans l'alcool. C'est alors un corps nacré, lamelleux, fusible à 49°. Il est formé par un mélange de

plusieurs éthers, qui résultent de l'union des acides gras avec l'alcool éthalique. Pour obtenir l'éthal, il faut saponifier ces composés.

La saponification du blanc de baleine par l'hydrate de potasse, dans les conditions ordinaires, est fort difficile. Au contraire, on réussit aisément par le procédé suivant. On dissout à chaud 2 parties de potasse et 4 parties de blanc de baleine dans 5 parties d'alcool. Le tout forme un liquide homogène, qu'on maintient au bain-marie pendant quarante-huit heures ; la saponification est alors complète. Le blanc de baleine se trouve remplacé par l'éthal et par les sels de potasse des acides gras.

On transforme ces derniers sels en sels de chaux, en versant la liqueur dans une solution aqueuse et tiède de chlorure de calcium. On recueille la masse insoluble qui se précipite, on la lave et on la dessèche.

L'éthal étant soluble dans l'éther, tandis que les sels de chaux des acides gras y sont insolubles, on sépare facilement l'éthal en traitant cette masse desséchée par l'éther, dans un appareil à épuisement. On évapore l'éther et on purifie l'éthal par des cristallisations dans l'éther ou dans l'alcool, en présence d'un peu de noir animal.

2. *Propriétés.* — L'alcool éthalique constitue un corps solide, blanc, gras, cristallisé en belles lamelles brillantes, inodore, insipide, fusible à 49°. Il bout vers 360°. Il est insoluble dans l'eau, mais très-soluble dans l'alcool bouillant et surtout dans l'éther. Lorsqu'on l'enflamme, après l'avoir fortement chauffé, il brûle avec une flamme très-éclairante.

3. Parmi les éthers de cet alcool, signalons seulement l'*éthal stéarique*, $C^{32}H^{32}(C^{36}H^{36}O^{4})$. C'est une substance neutre, cristallisée en lamelles brillantes, fusibles à 55°; insoluble dans l'eau, presque insoluble dans l'alcool même bouillant; mais il est soluble dans l'éther.

On le prépare en chauffant ensemble à 200° l'éthal et l'acide stéarique, pendant quelques heures. On fond ensuite la masse; on la fait digérer quelques minutes avec un peu d'éther et de chaux éteinte, pour séparer l'excès d'acide stéarique; puis on reprend par l'éther bouillant, dans lequel le stéarate de chaux est insoluble.

L'éthal stéarique se dissout en même temps que l'excès d'éthal. On évapore l'éther; on fait bouillir le résidu, à plusieurs reprises, avec de l'alcool : l'éthal se dissout, tandis que l'éther éthalstéarique demeure indissous. On termine en le faisant cristalliser dans l'éther.

Cette préparation représente une formation correspondante à la synthèse du blanc de baleine.

§ 7. — **Alcool mélissique** : $C^{60}H^{60}(H^2O^2)$.

1. La cire d'abeilles, blanchie par l'action de la lumière, fond à 62°. Elle est insoluble dans l'eau, très-soluble dans les huiles, les graisses et les essences. L'alcool bouillant la sépare en divers principes, parmi lesquels on distingue la *céroléine*, liquide beaucoup plus fusible que la cire; l'*acide cérotique*, $C^{54}H^{54}O^4$, appelé autrefois cérine, et l'*éther mélissimargarique*, $C^{60}H^{60}(C^{32}H^{32}O^4)$, appelé autrefois *myricine*, corps presque insoluble dans l'alcool même bouillant.

Purifié par des cristallisations dans l'éther, ce composé fond à 72°.

Décomposé par une solution alcoolique de potasse, il fournit de l'alcool mélissique et du margarate de potasse. Le dernier reste dissous, tandis que le premier se dépose pendant le refroidissement. On le fait recristalliser dans la benzine.

2. L'alcool mélissique est blanc, solide, nacré, fusible à 85°. Il ne peut être distillé, sans éprouver un commencement de décomposition. La chaux potassée le change en *acide mélissique* $C^{60}H^{60}O^4$.

Tels sont les plus importants parmi les alcools homologues de l'alcool ordinaire, représentés par la formule $C^{2n}H^{2n+2}O^2$. Venons aux autres séries.

II. — Série acétylique. Alcools : $C^{2n}H^{2n}O^2$.

§ 8. — **Alcool allylique** : $C^6H^4(H^2O^2)$.

1. Tous les composés allyliques peuvent être formés avec le propylène iodé, ou éther allyliodhydrique, C^6H^5I. En traitant cet éther par l'acétate d'argent, ou par tout autre sel d'argent, on le change en éther correspondant :

$$C^6H^4(HI) + C^4H^3AgO^4 = AgI + C^6H^4(C^4H^4O^4).$$

Ce nouvel éther, décomposé par un alcali, produit l'alcool allylique :

$$C^6H^4(C^4H^4O^4) + KHO^2 = C^4H^3KO^4 + C^6H^4(H^2O^2).$$

Certains éthers allyliques constituent les essences d'ail et de moutarde.

2. L'*alcool allylique* est un liquide mobile, doué d'une odeur alliacée, spiritueuse et irritante. Il bout à 103°. Il se mêle en toutes proportions avec l'eau, l'alcool et l'éther.

3. *Réactions.* — L'hydrogène naissant, c'est-à-dire l'amalgame de sodium, en présence de l'eau, le change en alcool isopropylique,

$$C^6H^6O^2 + H^2 = C^6H^8O^2.$$

L'oxygène, avec le concours du noir de platine, ou bien encore les agents oxydants, transforment l'alcool allylique en *aldéhyde allylique*, $C^6H^4O^2$, puis en *acide acrylique*, $C^6H^6O^4$, suivant les mêmes relations qui engendrent l'aldéhyde et l'acide acétique avec l'alcool ordinaire.

4. Enfin aux éthers éthyliques correspondent, terme pour terme, les éthers allyliques, qui n'en diffèrent que par l'addition de 2 équivalents de carbone et par une élévation de 20 à 25° dans les points d'ébullition.

§ 9. — **Ethers allyliques.**

Citons les plus importants parmi les éthers allyliques.

1. *Ether allyliodhydrique*, $C^6H^4(HI)$.

Cet éther se prépare au moyen de la glycérine. On mélange dans une cornue 100 grammes de glycérine et 100 grammes d'iodure de phosphore, PI^2. Bientôt une vive réaction se déclare; on l'achève par une douce chaleur, et l'on trouve dans le récipient 60 grammes d'éther allyliodhydrique. On le rectifie.

La réaction est la suivante :

$$2C^6H^8O^6 + PI^2 = C^6H^5I + I + 2H^2O^2 + C^6H^6O^4(PO^3, HO).$$

On obtient ainsi un liquide doué d'une odeur irritante, très-altérable par la lumière, d'une densité égale à 1,789 à 16°. Il bout à 101°.

Les oxydes d'argent et de mercure le décomposent, avec formation d'*éther allylique*, $C^6H^4(C^6H^6O^2)$, liquide volatil à 85°.

Les sels en général et surtout ceux d'argent opèrent avec lui une double décomposition, d'où résultent les éthers allyliques.

L'hydrogène naissant le change en *propylène*, C^6H^6 (Voir p. 80).

Le sodium lui enlève l'iode, avec production d'*allyle*, $C^6H^4(C^6H^6)$:

$$2C^6H^4(HI) + Na^2 = C^6H^4(C^6H^6) + 2NaI.$$

Le brome en déplace l'iode, avec formation d'*isotribromhydrine*, $C^6H^5Br^3$, l'un des éthers de la glycérine.

2. A côté de l'éther allyliodhydrique viennent se ranger les éthers *allylichlorhydrique*, $C^6H^4(HCl)$, et *allylbromhydrique*, $C^6H^4(Br)$, isomériques, mais non identiques avec les propylènes chloré et bromé.

Parmi les autres éthers allyliques, nous citerons seulement l'éther sulfhydrique, ou essence d'ail, et l'éther sulfocyanique, ou essence de moutarde.

3. *Ether allylsulfhydrique neutre* (Essence d'ail) :

$$\left.\begin{matrix} C^6H^4 \\ C^6H^4 \end{matrix}\right\} (H^2S^2).$$

Ce corps se prépare en faisant agir l'éther allyliodhydrique sur une solution alcoolique de monosulfure de potassium :

$$\underset{\text{Éther allyliodhydrique.}}{2C^6H^4(HI)} + K^2S^2 = \underset{\text{Éther allylsulfhydrique.}}{\left.\begin{matrix} C^6H^4 \\ C^6H^4 \end{matrix}\right\} (H^2S^2)} + 2KI.$$

On distille le tout, après quelques heures de digestion; on précipite par l'eau le produit distillé. On le dessèche sur du chlorure de calcium et on le rectifie, en receuillant ce qui passe à 148°.

On peut aussi préparer l'éther allylsulfhydrique au moyen de l'ail, qui lui doit son odeur spéciale. 50 kilogrammes d'ail, distillés avec de l'eau, fournissent 100 à 120 grammes d'une huile dense, lourde et fétide. On la rectifie dans un bain d'eau salée; les 2/3 du produit passent sous la forme d'un liquide plus léger que l'eau. On le distille de nouveau sur un fragment de sodium.

4. *Ether allylcyanique sulfuré ou essence de moutarde :* $C^6H^4(C^2HAzS^2)$.

Formation artificielle. — On peut obtenir cette essence artificiellement en chauffant ensemble l'éther allyliodhydrique et le sulfocyanure de potassium dissous dans l'alcool; il se produit de l'iodure de potassium et de l'essence de moutarde :

$$C^6H^4(HI) + C^2KAzS^2 = KI + C^6H^4(C^2HAzS^2).$$

On précipite cette dernière par l'eau, puis on la distille vers 148°.

On peut aussi la préparer avec de la graine de moutarde noire. Elle n'y préexiste pas; mais elle s'y développe, comme chacun sait, sous l'influence de l'eau. La graine renferme en effet un sel de potasse fermentescible, le *myronate de potasse*, et un ferment, la *myrosine :* ces deux substances paraissent être contenues dans des cellules particulières. En présence de l'eau, les deux matières viennent en

contact, la fermentation s'établit et il se développe de l'essence de moutarde.

On peut obtenir la myrosine et le myronate séparément. En effet, la graine de moutarde blanche ne contenant que de la myrosine, on extrait facilement cette substance en traitant la graine par l'eau, puis l'eau par l'alcool, qui précipite la myrosine. — Quant au myronate de potasse, on l'extrait en traitant les tourteaux des graines de moutarde noire par l'alcool chaud; la myrosine, substance analogue à l'albumine, se coagule. On traite ensuite par l'eau tiède le tourteau, afin de dissoudre le myronate de potasse, puis on le fait réagir sur la myrosine.

L'essence de moutarde est liquide, très-réfringente, douée d'une odeur fort irritante et qui excite le larmoiement. Mise en contact avec la peau, elle produit des effets vésicants. C'est le principe actif des sinapismes. Elle est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Sa densité à 0° est 1,028. Elle bout à 151°.

Réactions. — Mise en digestion avec l'ammoniaque, elle s'y combine peu à peu, en formant une *urée allylsulfurée* (*thiosinamine*):

$$C^6H^4(C^2HAzS^2) + AzH^3 = C^6H^4(C^2H^4Az^2S^2).$$

Chauffée avec du sulfure de potassium, l'essence de moutarde produit de l'essence d'ail et du sulfocyanure de potassium :

$$2C^6H^4(C^2HAzS^2) + K^2S^2 = \left.\begin{matrix} C^6H^4 \\ C^6H^4 \end{matrix}\right\} H^2S^2 + 2C^2KAzS^2.$$

§ 10. — **Alcool mentholique** : $C^{20}H^{18}(H^2O^2)$.

1. Cet alcool se dépose sous forme cristallisée, lorsqu'on refroidit l'essence de menthe poivrée. L'essence de menthe concrète du Japon est formée par cet alcool à peu près pur.

2. Il se présente en beaux prismes transparents, brillants, semblables à du sulfate de magnésie. Il fond à 36°5, et bout à 213°. Il est peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool, l'éther, les huiles grasses volatiles. Il dévie à gauche le plan de polarisation.

3. Cet alcool se combine directement aux acides en formant des éthers.

Le chlorure de zinc lui enlève les éléments de l'eau et forme du *menthène*, $C^{20}H^{18}$, carbure liquide dont la densité à 21° est 0,851 et qui bout à 163°.

III. — SÉRIE CAMPHÉNIQUE. — ALCOOLS : $C^{2n}H^{2n-2}O^2$.

§ 11. — **Alcool campholique** : $C^{20}H^{16}(H^2O^2)$.

1. Cet alcool existe dans la nature sous plusieurs états isomériques distincts. Sous la forme de *camphre de Bornéo*, il est produit par le *dryobalanops aromatica*, arbre des îles de la Sonde.

On peut le préparer artificiellement, en fixant 2 équivalents d'hydrogène sur le camphre ordinaire :

$$C^{20}H^{16}O^2 + H^2 = C^{20}H^{18}O^2 ;$$

ce que l'on réalise en chauffant le camphre à 180°, dans des tubes scellés, avec une solution alcoolique de potasse. Il se forme ainsi de l'alcool campholique et du camphate de potasse :

$$2C^{20}H^{16}O^2 + (KO,HO) = C^{20}H^{18}O^2 + C^{20}H^{15}KO^4.$$

2. L'alcool campholique est solide; il se présente en petits cristaux transparents et friables. Il possède une odeur camphrée, avec une nuance poivrée toute spéciale. Il fond à 198° et bout vers 220°. Il est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il est doué du pouvoir rotatoire.

Le succin et la garance fournissent des alcools isomériques.

3. L'alcool campholique oxydé régénère le *camphre ordinaire*, lequel représente l'*aldéhyde campholique :*

$$\underset{\text{Alcool campholique.}}{C^{20}H^{16}(H^2O^2)} + O^2 = \underset{\text{Aldéhyde campholique.}}{C^{20}H^{16}O^2} + H^2O^2$$

Une oxydation très-prolongée donne naissance à l'acide camphorique, $C^{20}H^{16}O^8$.

4. L'acide chlorhydrique concentré change l'alcool campholique en *éther campholchlorhydrique*, $C^{20}H^{16}(HCl)$, isomérique avec le chlorhydrate de térébenthène et doué de propriétés analogues (v. p. 135). Avec les acides stéarique, benzoïque, butyrique, etc., et l'alcool campholique, on obtient à 200° les éthers campholiques correspondants.

IV. — 4e SÉRIE.

La série $C^{2n}H^{2n-4}O^2$ ne renferme aucun alcool connu.

V. — Série benzénique. — Alcools : $C^{2n}H^{2n-6}O^2$.

Au contraire la série $C^{2n}H^{2n-6}O^2$ comprend divers termes désignés sous le nom d'*alcools aromatiques*.

§ 12. — **Alcool benzylique** : $C^{14}H^6(H^2O^2)$.

1. Cet alcool peut être formé synthétiquement au moyen du toluène et au moyen de l'essence d'amandes amères. Il paraît préexister en petite quantité dans certaines essences d'amandes amères naturelles.

Sa préparation au moyen du toluène a été indiquée p. 106.

Décrivons la métamorphose de l'essence d'amandes amères, c'est-à-dire de l'*aldéhyde benzylique*, en alcool correspondant.

Cette essence, traitée par la potasse alcoolique se dédouble en alcool benzylique et benzoate :

$$2C^{14}H^6O^2 + H^2O^2 = C^{14}H^8O^2 + C^{14}H^6O^4.$$

A cet effet on mêle 1 volume d'essence d'amandes amères avec 3 volumes d'alcool et 5 à 6 volumes d'une solution alcoolique saturée de potasse. Le mélange s'échauffe et laisse déposer du benzoate de potasse. On fait digérer, puis on ajoute de l'eau et on distille au bain marie, afin de séparer l'alcool. Le résidu est agité avec de l'éther, qui dissout l'alcool benzylique. On distille l'éther et on recueille séparément l'alcool benzylique, dont le point d'ébullition est beaucoup plus élevé.

2. L'alcool benzylique est un liquide oléagineux, incolore, très-réfringent, doué d'une odeur agréable, analogue à celle des amandes amères, mais plus faible. Sa densité à 0° est 1,063. Il bout à 207°.

3. Les agents oxydants (acide chromique, acide nitrique dilué, etc.) le changent en *aldéhyde benzoïque*, $C^{14}H^6O^2$, puis en *acide benzoïque*, $C^{14}H^6O^4$.

Les acides forment des *éthers benzyliques*, comparables aux éthers éthyliques, mais dont le point d'ébullition est situé 130 à 140° plus haut.

VI. — Série cinnaménique. — Alcools : $C^{2n}H^{2n-8}O^2$.

La série cinnaménique comprend deux alcools intéressants.

§ 13. — **Alcool cinnamylique** : $C^{18}H^{18}(H^2O^2)$.

1. Ce corps se forme par la réaction de la potasse alcoolique sur l'aldéhyde cinnamique (essence de cannelles), quoique avec difficulté.

On le prépare en faisant bouillir la styracine (*éther cinnamylcinnamique*) avec une solution concentrée de potasse :

$$C^{18}H^8(C^{18}H^8O^4) + KHO^2 = C^{18}H^8(H^2O^2) + C^{18}H^7KO^4.$$

L'alcool cinnamylique distille avec les vapeurs d'eau. On le sépare et on le rectifie : on l'obtient très-pur du premier coup. Il demeure parfois longtemps liquide, mais il finit en général par se concréter en cristaux aiguillés.

2. L'alcool cinnamylique fond à 33°, en une huile très-réfringente. Il bout à 262°. Il possède une odeur agréable, avec une nuance vineuse.

3. L'oxygène de l'air, aidé du concours du noir de platine, le change en *aldéhyde cinnamique* (essence de cannelles), $C^{18}H^8O^2$, puis en *acide cinnamique*, $C^{18}H^8O^4$.

$$\underset{\text{Alcool cinnamylique.}}{C^{18}H^8(H^2O^2)} + O^2 = \underset{\text{Aldéhyde cinnamique.}}{C^{18}H^8O^2} + H^2O^2,$$

Bouilli avec l'acide nitrique, il fournit de l'*aldéhyde benzoïque* et de l'*acide acétique* :

$$C^{18}H^{10}O^2 + 2O^2 = C^{14}H^6O^2 + C^4H^4O^4.$$

4. L'*Ether cinnamylcinnamique* ou *styracine* existe dans le styrax liquide et dans le baume du Pérou. Pour le préparer, on distille le styrax liquide avec de l'eau, ce qui enlève le styrolène. On agite le résidu à froid avec une solution de soude à diverses reprises, pour enlever l'acide cinnamique libre. On fait macérer ce qui reste avec l'alcool froid, qui laisse la styracine. Enfin on fait cristalliser cette dernière dans l'alcool bouillant.

C'est un corps solide, cristallisé en aiguilles fasciées, inodore, fusible à 44°.

§ 14. — **Alcool cholestérique** : $C^{52}H^{42}(H^2O^2)$.

1. Terminons par l'*alcool cholestérique* ou *cholestérine*, substance fort répandue dans l'économie animale. C'est l'un des principes im-

médiats de la bile. Elle existe dans le sang; elle existe aussi dans les matières nerveuses et dans les liquides des kystes, etc. Elle se trouve spécialement concentrée dans certains calculs biliaires.

On la prépare en faisant bouillir des calculs biliaires pulvérisés avec de l'eau et un alcali, tel que la chaux, afin de séparer les corps gras proprement dits, et en faisant cristalliser le résidu insoluble dans l'eau, au moyen de l'alcool ou de l'éther.

2. La cholestérine cristallise en prismes rectangulaires obliques, très-aplatis, d'un aspect brillant et micacé. Ses propriétés physiques rappellent celles des cires. Elle fond à 135°. Elle ne peut être distillée sans décomposition. Elle se dissout dans 9 parties d'alcool ordinaire bouillant. Elle retient à la température ordinaire 2 équivalents d'eau de cristallisation.

3. La cholestérine se combine directement avec les acides sous l'influence de la chaleur, avec séparation d'eau et formation d'éthers stéarique, benzoïque, acétique, etc.

Les acides de la bile paraissent dériver de la cholestérine, par oxydation.

CHAPITRE SEPTIÈME

PHÉNOLS.

§ 1. — Des phénols en général.

1. Voici une nouvelle classe de composés alcooliques, fort remarquables par leurs propriétés : ce sont les *phénols*. Le type de ces composés se rencontre dans le goudron de houille; c'est un corps représenté par la formule $C^{12}H^{6}O^{2}$, mais dont les propriétés chimiques ne ressemblent à celles d'aucun de ceux que nous avons étudiés jusqu'ici. Aussi a-t-il été envisagé sous les points de vue les plus divers.

En effet, le phénol se combine directement avec les bases en formant des composés salins : de là le nom d'*acide phénique*, sous lequel il a été d'abord désigné.

D'autre part, le phénol a la propriété de s'unir aux acides à la façon des alcools, en donnant des combinaisons analogues aux éthers. Il forme également avec l'ammoniaque un alcali très-bien caractérisé, l'aniline : de là la dénomination d'*alcool phénique*, qui lui a été également donnée.

Mais l'oxydation du phénol ne fournit ni aldéhyde normal, ni acide, ni aucun des composés fournis par les alcools véritables. Il ne peut être déshydraté régulièrement, de façon à fournir un carbure comparable à l'éthylène. Par contre, il offre des réactions dont les alcools sont privés. Ainsi, le chlore, le brome, l'acide nitrique, donnent lieu à des phénomènes de substitution directe, sans élimination préalable d'hydrogène, etc. Tels sont les caractères généraux de la classe des phénols.

On peut y rattacher divers composés oxygénés qui ne sont ni des acides, ni des alcools proprement dits, et qui jouent un rôle fort important dans l'étude des matières colorantes.

2. Nous classerons les phénols d'après la proportion d'oxygène qu'ils renferment; chacun des groupes généraux pourra être subdivisé, suivant le rapport entre le carbone et l'hydrogène.

Phénols à 2 équivalents d'oxygène (monoatomiques).		Phénols à 4 équivalents d'oxygène (diatomiques).		Phénols à 6 équivalents d'oxygène (triatomiques).	
$C^{2n}H^{2n-6}O^2$.		$C^{2n}H^{2n-6}O^4$.		$C^{2n}H^{2n-6}O^6$.	
Phénol ordinaire.	$C^{12}H^6O^2$.	Oxyphénol. .	$C^{12}H^6O^4$.	Pyrogallol. .	$C^{12}H^6O^6$.
Crésylol.	$C^{14}H^6O^2$	Oxycrésylol. .	$C^{14}H^8O^4$.		
Thymol.	$C^{20}H^{12}O^2$.	Eugénol. . .	$C^{20}H^{12}O^4$.		
$C^{2n}H^{2n-12}O^2$.		$C^{2n}H^{2n-12}O^4$.			
Naphtylol.	$C^{20}H^8O^2$.	Oxynaphtylol.	$C^{20}H^8O^4$.		

3. A côté des phénols, nous rangerons encore divers corps oxygénés analogues, qui paraissent constituer les types de groupes particuliers, mais dont l'étude n'est pas encore complète. Tels sont :

1° Les orcines :

Résorcine. . . .	$C^{12}H^5O^3$,	Phoroglucine.	$C^{12}H^6O^6$,
Orcine.	$C^{14}H^8O^4$,		
Homorcine. . . .	$C^{16}H^{10}O^4$.		

2° L'hydroquinon, $C^{12}H^8O^6$, et les corps analogues, lesquels se distinguent, parce qu'ils fournissent des corps analogues aux aldéhydes par déshydrogénation, tels que

Le quinon. . . . . $C^{12}H^4O^4$,
L'alizarine. $C^{28}H^8O^6$, etc.

3° Certains principes moins connus, tels que

La santonine. . . . . $C^{30}H^{18}O^6$

1re Division. — Phénols monoatomiques.

§ 2. — **Phénol ordinaire ou benzénique** : $C^{12}H^6O^2$.

1. *Formation par synthèse.* — Le phénol présente à l'égard de la benzine, $C^{12}H^6$, les mêmes relations qui existent entre l'alcool méthylique, $C^2H^4O^2$, et le formène, C^2H^4.

1° Il peut être, en effet, obtenu synthétiquement, au moyen de la benzine, par diverses méthodes qui ont été exposées plus haut (p. 100), telles que la réaction de l'hydrate de potasse sur un benzinosulfate, ou la transformation de la benzine en acide benzinocarbonique (acide benzoïque); puis en acide oxybenzoïque, et la décomposition de ce dernier par un alcali, etc.

2° Il prend aussi naissance, mais en très-petite quantité, dans la

réaction de la vapeur d'eau sur la benzine à la température rouge, surtout en présence d'un alcali.

3° On obtient le phénol (phénate de potasse) au moyen de l'acétylène, en faisant absorber ce gaz par l'acide sulfurique fumant, et en décomposant par l'hydrate de potasse fondu l'acétylénosulfate de potasse.

L'iséthionate de potasse fournit également une petite quantité de phénol dans les mêmes circonstances.

2. *Formation par analyse.* — Par voie de décomposition, le phénol se produit dans des circonstances très-variées, telles que la distillation de divers composés aromatiques, celle du bois, celle de la houille; l'action de la chaleur rouge sur l'alcool ou sur l'acide acétique, etc.

Il constitue la majeure partie de la créosote ordinaire, laquelle renferme en outre du crésylol et quelques autres produits.

3. *Etats naturels.* — Enfin le phénol se rencontre dans le castoréum, qui lui doit son odeur propre; il paraît exister dans l'urine des herbivores, et il prend également naissance au sein du fumier, dans certaines conditions.

4. *Préparation.* — On distille le goudron de houille et on recueille séparément les produits volatils de 150° à 200°. On agite ces produits avec une lessive alcaline concentrée, qui dissout le phénol et laisse les carbures. On décante la solution alcaline, et on y ajoute un excès d'acide chlorhydrique (ou d'acide sulfurique étendu); le phénol se régénère et surnage en couche huileuse. On le sépare, on le lave dans une petite quantité d'eau, on le dessèche sur du chlorure de calcium et on le distille.

Après deux distillations fractionnées, on recueille séparément le produit volatil entre 185° et 190°, et on le place dans un mélange réfrigérant. Le phénol cristallise. On égoutte les cristaux, à l'abri du contact de l'air et de l'humidité.

5. *Propriétés physiques.* — Le phénol est solide, incolore; il cristallise en belles aiguilles fusibles vers 41°. Il bout à 188°. La densité du phénol liquide à 0° est 1,081.

Il possède une odeur propre caractéristique et une saveur brûlante. Incolore quand il est pur, il se colore assez rapidement sous l'influence de la lumière; ce qui tient à des traces de matières étrangères, difficiles à séparer entièrement. Il tache le papier, mais s'évapore peu à peu. Il attaque et dessèche la peau et possède des propriétés antiseptiques.

La moindre trace d'humidité le liquéfie, et il forme avec une plus grande quantité d'eau un hydrate cristallisé. Cependant il est peu

soluble dans l'eau, miscible avec l'alcool, l'éther, l'acide acétique.

Un copeau de sapin trempé dans une solution aqueuse de phénol, puis dans l'acide chlorhydrique dilué, et exposé au soleil, se colore en bleu. Le chlorure de chaux détermine une jolie coloration bleue dans le phénol additionné d'un peu d'ammoniaque.

6. *Réactions du phénol.* — *Hydrogène.* — Le phénol chauffé avec 20 parties d'acide iohydrique à 280° reproduit la *benzine*

$$C^{12}H^6O^2 + 2HI = C^{12}H^6 + H^2O^2 + I^2.$$

7. *Oxygène.* — Le phénol, traité par les agents d'oxydation, donne lieu à des produits résineux et mal définis. L'*acide rosolique*, qui joue le rôle de matière colorante, est l'un de ces produits.

8. *Chlore.* — Le chlore donne naissance à des produits de substitution réguliers, tels que les *phénols monochloré, bichloré, trichloré*, etc.,

$$C^{12}H^5ClO^2;\ C^{12}H^4Cl^2O^2;\ C^{12}H^3Cl^3O^2;\ \text{etc.}$$

lesquels présentent des propriétés acides de mieux en mieux caractérisées.

Si l'on fait intervenir à la fois une action chlorurante et une action oxydante, par exemple, en oxydant le phénol par un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse, on obtient un corps cristallisé en paillettes jaunes, brillantes : le *quinon perchloré*, $C^{12}Cl^4O^4$, composé qui se produit aussi aux dépens de la plupart des corps aromatiques, dans les mêmes circonstances.

9. *Métaux et bases.* — Le phénol est neutre au tournesol. Il ne décompose pas les carbonates; il n'est pas attaqué par les métaux ordinaires. Cependant les métaux alcalins s'y dissolvent, avec dégagement d'hydrogène et formation de phénates cristallisés :

$$C^{12}H^5KO^2;\ C^{12}H^5NaO^2.$$

On obtient également des phénates, $C^{12}H^5MO^2$, en faisant agir le phénol sur les alcalis caustiques, sur les terres alcalines et sur divers oxydes métalliques.

La plupart des phénates sont solubles et stables : l'eau froide ne les décompose pas, comme elle fait pour les alcoolates alcalins.

10. *Acides.* — Le phénol se combine directement aux acides, avec séparation d'eau, et formation de composés comparables aux éthers jusqu'à un certain point :

Phénol.	$C^{12}H^4(H^2O^2)$,
Phénol acétique..	$C^{12}H^4(C^4H^4O^4)$,
Phénol benzoïque.	$C^{12}H^4(C^{14}H^6O^4)$.

En faisant agir le perchlorure de phosphore sur le phénol, on obtient du *phénol chlorhydrique :*

$$C^{12}H^5Cl = C^{12}H^4(HCl),$$

identique avec la benzine chlorée.

11. *Acide phénolcarbonique ou salicylique.*— Le phénol et l'acide carbonique peuvent être également combinés : soit en faisant arriver un courant d'acide carbonique sur du phénate de potasse préexistant; soit, et mieux, en faisant arriver ce gaz dans une fiole, au sein de laquelle on dissout simultanément du sodium dans le phénol.

Cette belle synthèse donne naissance à l'acide salicylique :

$$C^2O^4(C^{12}H^6O^2).$$

La réaction est la suivante :

$$\underset{\text{Phénol.}}{C^{12}H^6O^2} + Na + C^2O^4 = \underset{\text{Salicylate.}}{C^{14}H^5NaO^6} + H.$$

12. *Éthers mixtes du phénol.* — Le phénate de soude et l'éther méthyliodhydrique produisent l'*éther méthylphénique* (anisol), $C^2H^2(C^{12}H^6O^2)$.

C'est un liquide dont la densité à 15° est 0,991 et qui bout à 152°. On l'obtient également en distillant avec la baryte l'acide anisique, ou son isomère l'acide méthylsalicylique :

$$C^2H^2(C^{14}H^6O^6) + 2BaO = C^2H^2(C^{12}H^6O^2) + C^2O^4,Ba^2O^2.$$

L'*éther phénylique* proprement dit, $C^{12}H^4(C^{12}H^6O^2)$, est un corps cristallisé, bouillant à 260°.

13. Terminons par les *dérivés nitrés* du phénol. On les obtient en faisant agir le phénol sur l'acide nitrique, et en faisant varier la concentration de l'acide et la durée de la réaction. En voici la liste :

Phénol nitré.	$C^{12}H^5(AzO^4)O^2$,
Phénol binitré.	$C^{12}H^4(AzO^4)^2O^2$,
Phénol trinitré.	$C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2$.

14. Donnons quelques détails sur le *phénol trinitré,* autrement dit *acide picrique.*

Cet acide se forme par l'action de l'acide nitrique sur le phénol et ses dérivés, sur l'indigo, l'aloès, la poix, la résine de *xantorrhæa hastilis*, etc.

On le prépare en faisant bouillir le phénol avec l'acide nitrique, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs rutilantes. On concentre alors, on isole les cristaux, on les dissout dans l'ammoniaque, on fait recristalliser le sel ammoniacal et on le décompose par l'acide nitrique concentré. L'acide picrique est peu soluble et se sépare en cristaux jaunes et lamelleux.

Sa saveur est fort amère. Il se dissout dans 160 parties d'eau à 5°, dans 81 parties à 20°. Il est assez soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le toluène, ainsi que dans l'acide nitrique chaud.

Soumis à l'action de la chaleur il fond et peut même être sublimé, si l'on opère sur de très-petites quantités. Mais si la quantité est un peu notable, ou si l'acide est brusquement chauffé, il détonne très-violemment. Cette propriété a donné lieu à des accidents.

Le phénol trinitré est employé pour teindre la soie en jaune.

Le phénol trinitré est un acide nettement caractérisé. Ses sels sont jaunes ou orangés; ils font explosion par la chaleur.

Le *picrate de potasse*, $C^{12}H^2K(AzO^4)^3O^2$, cristallise en longues aiguilles jaunes, insolubles dans l'alcool et solubles seulement dans 250 parties d'eau à 15°. La formation de ce sel est souvent employée pour caractériser les sels de potasse.

§ 5. — **Thymol** : $C^{20}H^{12}(H^2O^2)$.

1. *Préparation.* — Ce corps est isomère avec l'alcool cyménique. Il est contenu dans l'essence de thym et dans quelques autres essences. Pour l'extraire on agite l'essence avec une solution concentrée de soude caustique; on décante la liqueur alcaline, on l'étend avec de l'eau et on la sature par l'acide chlorhydrique. Le thymol se sépare. On le distille. Il est souvent difficile d'obtenir une première cristallisation de ce corps, à moins d'employer quelques cristaux déjà formés, ce qui fait cesser la sursaturation.

2. *Propriétés.* — Le thymol est solide, cristallisé en lamelles tabulaires. Son odeur est agréable. Il fond à 44° et bout à 230°. Il est peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Ses réactions sont parallèles à celles du phénol.

§ 4. — **Naphtylol** : $C^{20}H^6(H^2O^2)$.

Ce corps a été préparé en faisant agir l'hydrate de potasse sur le naphtalinosulfate :

$$2C^{20}H^7KS^2O^6 + 4KHO^2 = 2C^{20}H^7KO^2 + S^2K^2O^8 + S^2K^2O^6 + H^2 + H^2O^2.$$

C'est un corps solide, bien cristallisé, fusible à 84°, bouillant à 284°.

Tels sont les phénols monoatomiques les mieux connus. Signalons, pour n'y plus revenir, les phénols polyatomiques les plus intéressants.

2e Division. — Phénols diatomiques.

§ 5. — Oxyphénol : $C^{12}H^6O^4$ et isomères.

1. *Formation.*— 1° L'oxyphénol peut être formé au moyen de l'acide phénolsulfurique et de l'hydrate de potasse, le phénol étant ainsi suroxydé par une réaction oxydante toute pareille à celle qui change la benzine en phénol, p. 100.

2° On obtient aussi l'oxyphénol en décomposant par l'oxyde d'argent l'acide iodosalicylique (dérivé carbonique du phénol) :

$$C^{14}H^3IO^6 + AgO, HO = C^{12}H^6O^4 + C^2O^4 + AgI ;$$

3° ou bien en soumettant à l'action de la chaleur l'*acide protocatéchique*, $C^{14}H^6O^8$:

$$C^{14}H^6O^8 = C^{12}H^6O^4 + C^2O^4.$$

De là le nom de *pyrocatéchine* qui a été donné parfois à l'oxyphénol.

4° Le quinate de baryte, la gomme ammoniaque et beaucoup d'autres corps fournissent de l'oxyphénol par distillation sèche.

2. *Préparation.* — On prépare ce corps en distillant rapidement le cachou dans une vaste cornue. On évapore à basse température le produit de la distillation; on filtre, pour séparer une résine. L'oxyphénol cristallise par refroidissement; on l'exprime entre des papiers buvards.

L'oxyphénol cristallise en lames blanches et brillantes; sa saveur est amère et sa vapeur irritante. Il fond à 111° et bout à 240°. Il se dissout dans l'eau, l'alcool, l'éther. Il est neutre au papier.

3. *Réactions.* — Il forme avec les bases des composés peu stables et qui s'altèrent rapidement en absorbant l'oxygène de l'air.

Traité par les chlorures acides, il forme des éthers diatomiques :

$$\underset{\text{Oxyphénol.}}{C^{12}H^2(H^2O^2)(H^2O^2)} \qquad \underset{\text{Oxyphénol diacétique.}}{C^{12}H^2(C^4H^4O^4)(C^4H^4O^4)}.$$

Traité par un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse, il se change en quinon perchloré.

4. *Corps isomères.* — *Résorcine.* — Il existe deux isomères de l'oxyphénol, la résorcine et l'hydroquinon, lesquels peuvent aussi être formés avec la benzine dans des conditions spéciales.

La *résorcine* se forme en traitant par la potasse fondante le benzinosulfate de potasse chloré. On la prépare avec le même agent et le galbanum, ou diverses autres gommes-résines. C'est un corps cristallisable, très-soluble dans l'eau et analogue à l'orcine dont il sera question tout à l'heure.

5. L'*hydroquinon* se forme par l'action oxydante du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique sur l'oxyphénolammine,

$$C^{12}H^{2}(AzH^{3})(H^{2}O^{2}),$$

corps produit par la réduction du phénol isonitré. On l'obtient aussi par le dédoublement de l'arbutine, par la distillation sèche de l'acide quinique, ou par l'action des agents réducteurs sur le quinon, $C^{12}H^{4}O^{4}$.

On le prépare en dirigeant un courant d'acide sulfureux sur du quinon, mis en suspension dans l'eau chaude :

$$C^{12}H^{4}O^{4} + S^{2}O^{4} + H^{2}O^{2} = C^{12}H^{6}O^{4} + S^{2}O^{6}, H^{2}O^{2}.$$

On évapore à une douce chaleur : l'hydroquinon cristallise.

Ce corps cristallise en prismes à six pans, incolores, d'une saveur douceâtre, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il fond à 177°. Il peut être sublimé. Mais sous l'influence d'une haute température, il se dédouble en quinon et hydrogène :

$$C^{12}H^{6}O^{4} = C^{12}H^{4}O^{4} + H^{2}.$$

Traité par les agents oxydants, il se change aussi en quinon :

$$C^{12}H^{6}O^{4} + O^{2} = C^{12}H^{4}O^{4} + H^{2}O^{2}.$$

Au début de cette réaction, il se forme un composé de quinon et d'hydroquinon, $C^{12}H^{4}O^{4}(C^{12}H^{6}O^{4})$, désigné sous le non d'*hydroquinon vert*, lequel se précipite en belles aiguilles minces et vertes, douées de reflets métalliques.

Un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse transforme le quinon en quinon perchloré, $C^{12}Cl^{4}O^{4}$.

L'hydroquinon constitue un corps très-curieux et dont les fonctions sont probablement toutes spéciales et comparables à celles d'un *phénol-alcool*.

6. *Quinon.* — On voit que le quinon joue à l'égard de l'hydroquinon

le rôle d'un *aldéhyde*, lequel conserve d'ailleurs quelques propriétés d'un *phénol monoatomique* simultanément. Indiquons en peu de mots l'histoire du quinon lui-même, $C^{12}H^4O^4$.

On le prépare en chauffant dans une grande cornue 1 partie d'acide quinique, 4 parties de bioxyde de manganèse, et 1 partie d'acide sulfurique mêlé avec une 1/2 partie d'eau. Dès que la réaction commence, on enlève le feu. Le quinon se sublime dans le col de la cornue et dans le récipient. On le recueille sur un filtre, on le lave, on l'exprime et on le dessèche, en le plaçant sous une cloche à côté de fragments de chlorure de calcium.

Le quinon se présente en aiguilles d'un jaune d'or. Il est peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool et l'éther. Il fond à 115°5. Il se sublime dès la température ordinaire et peut être volatilisé. Son odeur est pénétrante et excite le larmoiement. Sa solution aqueuse tache la peau en brun. Exposée à l'air, elle s'altère et dépose une substance brune. Les corps réducteurs changent le quinon en hydroquinon.

§ 6. — **Oxyphénol toluénique : $C^{14}H^8O^4$ et isomères. — Orcine.**

1. A l'oxyphénol, à la résorcine et à l'hydroquinon répondent trois dérivés carboniques,

$$C^2O^4(C^{12}H^6O^4) = C^{14}H^6O^8,$$

tous trois acides et qui jouent un certain rôle dans les végétaux.

A la formule $C^{14}H^8O^4$ doivent répondre également trois composés isomères, homologues respectifs de l'oxyphénol benzénique, de la résorcine et de l'hydroquinon. Nous parlerons seulement de l'orcine, composé qui joue un rôle important dans l'étude des matières colorantes.

2. *Orcine.* — *Préparation.* — L'orcine résulte de la décomposition de certains principes immédiats, contenus dans les lichens tinctoriaux. Pour la préparer, on traite le *Roccella Montagnei* par un lait de chaux, dans des marmites closes et susceptibles d'être chauffées jusqu'à 150°.

On filtre ensuite le produit sur des toiles, on sépare la chaux par un courant d'acide carbonique; on évapore et on obtient successivement une cristallisation d'orcine et une cristallisation d'*érythrite* (Voir plus loin).

L'orcine ainsi obtenue est rougeâtre et impure; on la fait recristalliser dans l'eau, par évaporation lente.

3. *Propriétés.*— On obtient l'orcine en gros prismes rhomboïdaux droits. Mais il est difficile de la conserver incolore. Elle est très-soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther. Elle possède une saveur sucrée mais désagréable. Les cristaux contiennent 2 éq. d'eau de cristallisation, séparable par l'action du vide.

4. *Réactions.*— Une fois déshydratée, l'orcine fond au-dessus de 100° et distille vers 290°, sans décomposition. Sa solution est précipitée par l'acétate de plomb basique et le perchlorure de fer. Elle réduit le nitrate d'argent ammoniacal.

Elle rougit à l'air, par l'influence de la lumière. Elle s'oxyde rapidement, sous l'influence simultanée de l'air et des alcalis.

Le brome produit un composé cristallisable, $C^{14}H^5Br^3O^4$. Les agents oxydants l'altèrent, en donnant des produits encore mal connus.

Elle se combine aux acides en formant des éthers diatomiques.

5. *Orcéine et tournesol.*— L'action de l'ammoniaque est remarquable. Sous l'influence de cet alcali et de l'oxygène il se forme un composé azoté, $C^{14}H^7AzO^6$, désigné sous le nom d'*orcéine*. C'est une matière colorante rouge, incristallisable, peu soluble dans l'eau, précipitable par l'addition d'un sel neutre; fort soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther. Elle se décolore sous l'influence de l'hydrogène naissant, mais se recolore sous l'influence de l'air.

A l'histoire de l'orcine se rattache celle du tournesol, qui se prépare en faisant agir l'air et l'ammoniaque sur les lichens tinctoriaux, en présence d'un grand excès de carbonate alcalin. Mais l'histoire des principes immédiats contenus dans le tournesol est encore peu avancée.

§ 7. — **Eugénol** : $C^{20}H^{12}O^4$.

C'est un principe cristallisable, contenu dans l'essence de girofles. Il forme des sels assez bien caractérisés. Il donne aussi naissance à des éthers diatomiques en s'unissant aux acides.

3e DIVISION. — PHÉNOLS TRIATOMIQUES.

§ 8. — **Pyrogallol** : $C^{12}H^6O^6$.

1. *Formation.* — On peut former le pyrogallol au moyen de l'acide salicylique biiodé et de l'oxyde d'argent humide :

$$C^{14}H^4I^2O^6 + 2(AgO, HO) = C^{12}H^6O^4 + C^2O^4 + 2AgI,$$

ce qui revient à le former avec l'acide salicylique, dérivé lui-même par synthèse du phénol et de l'acide carbonique. (p. 238)

2. *Préparation.* — Le pyrogallol (syn., *acide pyrogallique*) se prépare, comme la plupart des phénols, au moyen d'un acide qui en diffère par les éléments de l'acide carbonique : c'est l'acide gallique, $C^{14}H^{6}O^{10}$,

$$C^{14}H^{6}O^{10} = C^{2}O^{4} + C^{12}H^{6}O^{6}.$$

On mêle cet acide avec le double de son poids de pierre ponce, on l'introduit dans une cornue tubulée, remplie à moitié, et l'on chauffe au bain de sable, en faisant passer dans la cornue un courant d'acide carbonique. Le pyrogallol se sublime. On peut aussi sublimer l'extrait aqueux de noix de galles.

On le prépare encore en chauffant l'acide gallique avec de l'eau vers 180°, dans une marmite de fer solidement fermée.

3. *Propriétés.* — Le pyrogallol se présente en lamelles ou en aiguilles minces, d'un blanc éclatant. Sa saveur est amère; son odeur a quelque chose d'astringent.

Il fond vers 115° et se sublime vers 210°; mais son point d'ébullition est plus élevé.

Il se dissout dans 2 1/2 parties d'eau à 13° : caractère qui permet de le distinguer de l'acide gallique, avec lequel il est souvent mélangé, et qui est beaucoup moins soluble dans l'eau. Le pyrogallol est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Il est employé en photographie.

4. *Réactions.* — *Chaleur.* — Quand on chauffe brusquement le pyrogallol vers 250°, il se change en eau et en un polymère noir et ulmique, dérivé du corps $C^{12}H^{4}O^{4}$. C'est l'*acide métagallique* des auteurs :

$$nC^{12}H^{6}O^{6} = (C^{12}H^{4}O^{4})^{n} + nH^{2}O^{2}.$$

5. *Hydrogène.* — Le pyrogallol chauffé à 280° avec 20 parties d'acide iodhydrique saturé régénère une certaine quantité de benzine :

$$C^{12}H^{6}O^{6} + 6HI = C^{12}H^{6} + 3H^{2}O^{2} + 3I^{2}.$$

6. *Oxygène.* — La solution aqueuse de pyrogallol absorbe lentement l'oxygène de l'air en se colorant. En présence d'un alcali, elle noircit aussitôt et absorbe l'oxygène avec une telle avidité, que cette réaction est employée pour doser l'oxygène dans les mélanges gazeux. Cependant il ne faut pas oublier qu'il se forme quelques millièmes d'oxyde de carbone, au moment de l'absoption de l'oxygène.

Le pyrogallol réduit les sels d'or, d'argent, etc., ainsi que les solutions alcalines de bioxyde de cuivre.

7. *Brome.* — Le brome agissant sur le pyrogallol sec forme un dérivé tribromé, cristallisable, $C^{12}H^{3}Br^{3}O^{6}$.

8. *Alcalis.* — La solution de pyrogallol est neutre. Cependant ce corps peut s'unir aux alcalis. Mais ses solutions s'altèrent très-rapidement, même sans le concours de l'oxygène. Bouilli avec une solution concentrée de potasse, il forme du carbonate, de l'acétate, de l'oxalate, etc. Un lait de chaux, le colore en pourpre, puis en brun; l'hydrate de baryte en brun, puis en noir. — La solution de sulfate ferreux le colore en bleu indigo, le perchlorure de fer en rouge.

9. *Acides.* — Le pyrogallol peut être combiné avec les acides. C'est sans doute un phénol triatomique :

$$C^{12}(H^{2}O^{2})(H^{2}O^{2})(H^{2}O^{2}).$$

10. *Isomères du pyrogallol.* — Le pyrogallol correspond par ses propriétés à l'oxyphénol. On connaît aussi un isomère du pyrogallol, la *phloroglucine*, correspondante à la résorcine et à l'orcine. Tous ces corps et leurs dérivés doivent jouer un rôle très-important dans la végétation, car on les retrouve dans la décomposition d'un grand nombre de principes matériels. Par exemple, la phloroglucine se produit dans le dédoublement de divers corps, dérivés des glucosides (phlorizine) et des gommes résines.

La phloroglucine se présente sous la forme de gros cristaux incolores, doués d'une saveur sucrée, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa solution aqueuse réduit le tartrate cuprosopotassique.

§ 9. — **Santonine** : $C^{30}H^{18}O^{6}$.

1. *Préparation.* — On peut encore rapprocher des phénols la santonine, bien que les réactions de ce principe aient été encore fort peu étudiées.

La santonine se retire du *semen-contra* (bourgeons floraux de divers *artémisia*). Pour la préparer, on fait bouillir 30 litres d'eau avec 10 kilogr. de semen-contra et 600 grammes de chaux éteinte. On passe à travers une toile, on fait bouillir de nouveau avec de l'eau, on réunit les liqueurs, on les réduit par évaporation à 10 ou 12 litres, on ajoute de l'acide chlorhydrique. Il se sépare une matière résineuse que l'on enlève. La santonine cristallise ensuite. Après

quatre ou cinq jours, on lave le dépôt avec un litre d'eau chaude, puis on le fait digérer avec 50 grammes d'ammoniaque liquide, qui dissout encore de la résine. On lave à l'eau froide le résidu, on le dissout dans 3 litres d'alcool bouillant, en présence d'une petite quantité de charbon animal, et on filtre. La santonine cristallise par refroidissement en grands prismes incolores.

2. *Propriétés.* — Dans l'eau, la santonine cristallise en lamelles nacrées. Elle se colore très-rapidement en jaune sous l'influence de la lumière. Elle est presque insipide. Elle fond à 170°, mais elle ne peut être distillée. Elle se dissout dans 300 parties d'eau froide. Elle est assez soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone.

La santonine est employée comme vermifuge.

3. *Réactions.* — Humectée avec la potasse et une petite quantité d'alcool, elle prend une coloration rouge fugitive. L'acide sulfurique forme avec la santonine une solution rouge. L'acide nitrique la dissout à chaud et finit par donner naissance à l'acide succinique.

La santonine est neutre; mais elle se combine avec les alcalis et divers autres oxydes.

Traitée par le chlore, elle fournit des produits de substitution, $C^{30}H^{17}ClO^6$, $C^{30}H^{16}Cl^2O^6$, etc.

4e division. — Phénols tétratomiques.

Citons seulement le phénol tétratomique, $C^{28}H^{12}O^8$, auquel on peut rattacher l'alizarine.

En effet, par ses propriétés chimiques, l'alizarine rappelle le quinon; elle est en quelque sorte deux fois phénol et deux fois aldéhyde.

§ 10. — **Alizarine** : $C^{28}H^8O^8$.

1. *Formation.* — L'alizarine, principe colorant extrait de la garance, se rattache à l'anthracène, $C^{28}H^{10}$, car elle fournit ce carbure lorsqu'on dirige sa vapeur sur du zinc en poudre chauffé au rouge sombre et elle peut être reproduite synthétiquement avec l'anthracène (p. 126).

2. *Préparation.* — Pour obtenir l'alizarine, on traite à 100° par l'acide sulfurique concentré la poudre de garance, préalablement épuisée par l'eau ; on lave ensuite; le résidu constitue ce que l'on a appelé *garancine* dans l'industrie. La garancine, sublimée avec pré-

caution, fournit l'alizarine sous la forme de fins prismes orangés et aciculaires.

On peut encore épuiser par l'eau froide la garance coupée en morceaux. Puis on écrase la matière et on la fait bouillir avec 3 parties d'alun et 18 à 20 parties d'eau. On passe à travers une toile, et l'on répète le traitement par les mêmes quantités d'eau et d'alun. On abandonne à elles-mêmes les liqueurs filtrées. Au bout de quelques jours, l'alizarine se dépose sous la forme d'un précipité d'un brun rouge. On épuise ce précipité par l'acide chlorhydrique étendu et bouillant et on le dissout dans l'alcool bouillant. Par l'évaporation il se sépare de l'alizarine, encore mêlée avec une matière colorante (*purpurine*). On extrait celle-ci par une solution bouillante d'alun et l'on dissout le résidu dans l'éther. L'alizarine cristallise.

3. *Propriétés.* — L'alizarine renferme de l'eau de cristallisation. Elle forme alors des paillettes jaunes semblables à l'éther mussif. Elle perd son eau de cristallisation à 100°. Elle se sublime vers 215°, en longues aiguilles brillantes, jaunes, avec reflet rouge.

Elle est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, et surtout dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, l'acide acétique, la glycérine.

100 p. d'eau	à 100°	dissolvent	0gr,034	A 12° 1 p. d'alizarine se dissout
—	à 200°	—	0 ,82	dans 212 p. d'alcool et dans
—	à 250°	—	3 ,16.	160 p. d'éther.

4. *Réactions.* — L'alizarine est fort stable, comme l'indique son mode de préparation. Elle se combine aux alcalis et s'y dissout, en produisant des liqueurs colorées en pourpre foncé.

L'acide sulfurique concentré la dissout aussi, en formant une liqueur rouge de sang, et elle se reprécipite inaltérée par une addition d'eau.

L'acide nitrique la change en acides phtalique et oxalique.

Les carbonates alcalins la dissolvent ainsi que les solutions chaudes d'alun ammoniacal. Ses dissolutions sont précipitées par les solutions salines concentrées.

L'alizarine s'unit aussi aux oxydes terreux et métalliques; mais ces composés sont insolubles dans l'eau et dans l'alcool.

CHAPITRE HUITIÈME

DES ALCOOLS POLYATOMIQUES EN GÉNÉRAL.

§ 1. — Définitions.

1. Toute la théorie des corps gras neutres, toute la théorie des sucres et celle de leurs dérivés reposent aujourd'hui sur la notion des alcools polyatomiques. Ce nom et cette notion ont été introduits dans la science à l'occasion des corps gras neutres, c'est-à-dire des éthers de la glycérine. Rappelons d'abord ce que signifient ces mots : *alcool* et *alcool polyatomique*.

Un *alcool*, avons-nous dit, est un corps neutre, composé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, susceptible de s'unir directement aux acides, avec élimination d'eau, pour former des combinaisons neutres appelées *éthers* (141).

L'alcool ordinaire et les corps analogues s'unissent aux acides monobasiques dans une seule proportion et à équivalents égaux. Tel est le caractère essentiel d'un *alcool monoatomique*.

Au contraire, un *alcool polyatomique* s'unit aux acides monobasiques, suivant plusieurs rapports, pour donner plusieurs composés neutres. La glycérine, par exemple, s'unit avec 1, 2, 3 équivalents d'acide acétique et forme avec cet acide trois combinaisons neutres, trois éthers acétiques. C'est là un fait général, une relation commune entre la glycérine et tous les acides monobasiques. Pour l'exprimer, nous disons que la glycérine est un *alcool triatomique*, c'est-à-dire qu'un seul équivalent de glycérine peut jouer dans les réactions le même rôle que trois équivalents d'alcool ordinaire : *elle représente trois équivalents d'alcool ordinaire, intimement unis et inséparables.*

2. Tout le système de ses réactions est compris dans cette définition. Énumérons en effet les conséquences qui en découlent.

1° Nous avons d'abord à envisager les réactions que présente un équivalent d'alcool monoatomique, considéré isolément. Un alcool polyatomique, un alcool triatomique, si l'on veut préciser davantage, offrira les mêmes réactions.

Or l'alcool ordinaire se combine aux acides, pour former des éthers composés, tels que l'éther acétique :

$$C^4H^4(H^2O^2) + C^4H^4O^4 = C^4H^4(C^4H^4O^4) + H^2O^2 ;$$

aux alcools, pour former des éthers mixtes, tels que l'éther éthylméthylique :

$$C^4H^4(H^2O^2) + C^2H^4O^2 = C^4H^4(C^2H^4O^2) + H^2O^2 ;$$

à l'ammoniaque et aux alcalis hydrogénés, pour former des alcalis, tels que l'éthylammine :

$$C^4H^4(H^2O^2) + AzH^3 = C^4H^4(AzH^3) + H^2O^2.$$

Un alcool triatomique, la glycérine par exemple, $C^6H^8O^6$ ou $C^6H^6O^4(H^2O^2)$, se combine de même aux acides, pour former des éthers, tels que l'*acétine* :

$$C^6H^6O^4(H^2O^2) + C^4H^4O^4 = C^6H^6O^4(C^4H^4O^4) + H^2O^2 ;$$

aux alcools, pour former des éthers mixtes, tels que l'*éthyline* :

$$C^6H^6O^4(H^2O^2) + C^4H^6O^2 = C^6H^6O^4(C^4H^6O^2) + H^2O^2 ;$$

à l'ammoniaque, pour former des alcalis, tels que la *glycérammine* :

$$C^6H^6O^4(H^2O^2) + AzH^3 = C^6H^6O^4(AzH^3) + H^2O^2.$$

L'alcool ordinaire peut aussi perdre 2 équivalents d'eau. Il peut encore perdre, soit de l'oxygène, soit de l'hydrogène séparément. Il peut enfin perdre à la fois de l'hydrogène et gagner de l'oxygène, le tout suivant des relations de formules simples et nettement définies.

Un alcool triatomique sera susceptible des mêmes phénomènes de déshydratation, de réduction, de déshydrogénation, d'oxygénation, précisément suivant les mêmes relations de formules.

Toutes ces réactions d'un alcool triatomique, effectuées suivant les mêmes formules que celles d'un alcool monoatomique, peuvent être attribuées à la mise en activité d'un seul des trois équivalents d'alcool monoatomique, dont l'union, la fusion intime représente un alcool triatomique : un seul entre en réaction, les deux autres demeurant inactifs.

Voilà le premier système des corps dérivés d'un alcool triatomique.

2° Un second système de dérivés est produit par les transformations qui représentent la somme de deux réactions, exercées sur 2 équivalents distincts d'un alcool monoatomique.

Le système équivalent formé par l'alcool polyatomique peut d'ailleurs éprouver deux fois la même réaction, s'unir, par exemple, avec 2 équivalents du même acide, ou du même alcool, etc. ; s'oxyder, se réduire, se déshydrater, suivant une réaction deux fois répétée.

Il peut, au contraire, éprouver simultanément deux réactions distinctes : par exemple, le système s'unit à deux acides distincts; ou bien il s'unit à un acide, et d'autre part s'oxyde, se réduit, se déshydrate, etc. Dans tous les cas, on doit concevoir que le système ainsi modifié représente deux équivalents d'alcool monoatomique, qui demeureraient, après leur modification, unis l'un avec l'autre et avec le troisième équivalent, lequel n'aurait éprouvé aucun changement.

3° Enfin, le dernier système des réactions d'un alcool triatomique peut être assimilé à celles qu'éprouveraient à la fois 3 équivalents d'un alcool monoatomique, intimement unis et inséparables.

Tantôt, ces 3 équivalents pourront subir simultanément la même réaction, s'unir au même acide, au même alcool, etc.

Tantôt, deux d'entre eux éprouveront une même réaction, et le troisième une réaction dissemblable.

Tantôt, enfin, tous les trois éprouveront trois réactions différentes: ils s'uniront à trois acides distincts, à trois alcools distincts; deux s'uniront à des acides, un à un alcool; l'un s'unira à un acide, le second à un alcool, tandis que le troisième équivalent éprouvera une oxydation, une déshydratation, etc.

En définitive, c'est par la superposition des réactions connues de l'alcool ordinaire, monoatomique, ces réactions se rapportant soit à 1 seul équivalent, soit à 2, soit à 3 équivalents, que nous pourrons prévoir toutes les réactions des alcools triatomiques. C'est là une notion très-nette, et qu'il est facile d'exprimer avec clarté dans le langage ordinaire, indépendamment de tout système plus ou moins obscur de formules particulières.

3. Voici un tableau des combinaisons de la glycérine avec les acides acétique, bromhydrique et chlorhydrique; ce tableau comprend tous les cas que l'on vient d'énumérer :

PREMIÈRE SÉRIE.

Monacétine.	$C^6H^8O^6 + C^4H^4O^4 - H^2O^2$,
Monochlorhydrine.	$C^6H^8O^6 + HCl - H^2O^2$,
Monobromhydrine.	$C^6H^8O^6 + HBr - H^2O^2$.

DEUXIÈME SÉRIE.

Diacétine	$C^6H^8O^6 + 2C^4H^4O^4 - 2H^2O^2$,
Dichlorhydrine.	$C^6H^8O^6 + 2HCl - 2H^2O^2$,
Dibromhydrine.	$C^6H^8O^6 + 2HBr - 2H^2O^2$,
Acétochlorhydrine.	$C^6H^8O^6 + C^4H^4O^4 + HCl - 2H^2O^2$,
Acétobromhydrine.	$C^6H^8O^6 + C^4H^4O^4 + HBr - 2H^2O^2$,
Chlorhydro-bromhydrine.	$C^6H^8O^6 + HCl + HBr - 2H^2O^2$.

TROISIÈME SÉRIE.

Triacétine.	$C^6H^8O^6 + 3C^4H^4O^4 - 3H^2O^2$,
Trichlorhydrine.	$C^6H^8O^6 + 3HCl - 3H^2O^2$.
Tribromhydrine.	$C^6H^8O^6 + 3HBr - 3H^2O^2$,
Diacétochlorhydrine.	$C^6H^8O^6 + 2C^4H^4O^4 + HCl - 3H^2O^2$,
Acétodichlorhydrine.	$C^6H^8O^6 + C^4H^4O^4 + 2HCl - 3H^2O^2$,
Diacétobromhydrine.	$C^6H^8O^6 + 2C^4H^4O^4 + HBr - 3H^2O^2$,
Acétodibromhydrine.	$C^6H^8O^6 + C^4H^4O^4 + 2HBr - 3H^2O^2$,
Chlorhydro-dibromhydrine	$C^6H^8O^6 + HCl + 2HBr - 3H^2O^2$,
Bromhydro-dichlorhydrine	$C^6H^8O^6 + HBr + 2HCl - 3H^2O^2$,
Acétochlorhydro-bromhydrine	$C^6H^8O^6 + C^4H^4O^4 + HCl + HBr - 3H^2O^2$.

4. Les réactions fondées sur les phénomènes de déshydratation ne sont pas, comme nous venons de le dire en général, les seules qui puissent être appliquées aux alcools polyatomiques. En effet, il existe encore diverses réactions des alcools monoatomiques, fondées sur les phénomènes d'oxydaion, de réduction, etc. Attachons-nous à quelques-unes de ces réactions en particulier, pour montrer comment s'applique la définition formulée ci-dessus, à savoir qu'un alcool triatomique peut être envisagé comme résultant de l'union intime de trois alcools monoatomiques.

Il s'agit d'une théorie très-générale et très-importante, celle des fonctions mixtes.

§ 2. — **Fonctions mixtes.**

1. Soit l'alcool ordinaire, $C^4H^6O^2 = C^4H^4(H^2O^2)$:

Par oxydation, on obtient un composé,..... $C^4H^4(O^4)$;

C'est l'acide acétique, monobasique et dans lequel toute aptitude à jouer le rôle d'alcool a disparu.

Considérons maintenant, par hypothèse, un corps formé par la

réunion de deux molécules d'alcool $\left\{\begin{matrix} C^4H^6O^2 \\ C^4H^6O^2 \end{matrix}\right.$; on conçoit que l'on puisse modifier par oxydation la première molécule, tout en laissant la deuxième intacte : le composé ainsi obtenu jouera à la fois le rôle d'un acide monobasique et le rôle d'un alcool monoatomique, à la manière d'un alcool ordinaire. Or ces conditions peuvent se réaliser avec les alcools polyatomiques.

Soit en effet le glycol....., $C^4H^6O^4 = C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2)$.

Modifions une molécule d'eau par oxydation, ... $C^4H^2(H^2O^2)(O^4)$,

Nous obtiendrons ainsi l'acide glycollique : c'est un dérivé qui ne possédera plus en quelque sorte que la moitié des propriétés alcooliques de son générateur. Ce sera à la fois un alcool monoatomique et un acide monobasique.

Remplace-t-on à son tour la deuxième molécule d'eau par l'oxygène....., $C^4H^2(O^4)(O^4)$,

On a un acide bibasique, l'acide oxalique, dépourvu de toute propriété alcoolique.

En général, on peut ainsi obtenir des corps doués de deux fonctions à la fois, au moyen des alcools polyatomiques.

2. On conçoit même la possibilité de superposer trois fonctions.

Ainsi la *salicine* est un principe extrait de l'écorce de saule, qui peut être envisagé comme une combinaison de glucose, alcool hexatomique, $C^{12}H^{12}O^{12}$, et de saligénine, $C^{14}H^8O^4$, alcool diatomique :

Salicine. . . . . $C^{12}H^{10}O^{10}(C^{14}H^8O^4)$.

C'est donc un éther mixte; mais c'est aussi un alcool polyatomique, attendu que la capacité de réaction du glucose, alcool générateur, n'est évidemment pas épuisée dans sa formation. A ce titre, la salicine peut se combiner directement aux acides, ce que l'expérience a vérifié.

La *populine*, principe immédiat de l'écorce de peuplier, représente son éther benzoïque :

Populine. . . . . $C^{12}H^8O^8(C^{14}H^6O^4)(C^{14}H^8O^4)$.

La salicine peut aussi s'oxyder à la façon d'un alcool, en fournissant divers aldéhydes complexes, dérivés soit du glucose, soit de la saligénine. Un de ces dérivés saligéniques a reçu le nom d'*hélicine :*

$C^{12}H^{10}O^{10}(C^{14}H^6O^4[-])$.

Enfin l'hélicine, à son tour, tout en ayant la fonction d'aldéhyde,

peut aussi jouer le rôle d'un alcool, attendu que la capacité de réaction de la glucose n'est pas épuisée lors de sa formation. De là résulte, par exemple, un éther benzoïque, désigné sous le nom de *benzohélicine:*

$$C^{12}H^{8}O^{8}(C^{14}H^{6}O^{4})(C^{14}H^{6}O^{4}[-]).$$

Ce corps est à la fois un éther, un aldéhyde et un alcool polyatomique.

3. Tels sont les principes généraux qui président à la formation des fonctions mixt es. Enumérons maintenant les fonctions elles-mêmes d'une façon plus précise. Nous distinguerons :

1° Les *alcools-éthers.* — Ils résultent de l'union d'un alcool polyatomique avec un nombre d'équivalents d'acides ou d'alcools insuffisant pour le saturer. Le corps résultant sera encore susceptible d'éprouver l'une des réactions d'un alcool monoatomique.

Telle est la diacétine :

$$C^{6}H^{2}(C^{4}H^{4}O^{4})(C^{4}H^{4}O^{4})(H^{2}O^{2}),$$

qui joue le rôle d'alcool monoatomique.

L'alcool anisique :

$$C^{16}H^{8}O^{4} \quad \text{ou} \quad C^{16}H^{4}(C^{2}H^{4}O^{2})(H^{2}O^{2}),$$

joue également le rôle d'alcool monoatomique.

2° Les *alcools-aldéhydes.* — Un alcool diatomique peut fournir par oxydation deux aldéhydes distincts, selon qu'il perd 2 ou 4 équivalents d'hydrogène.

Ainsi à la saligénine :

$$C^{14}H^{4}(H^{2}O^{2})(H^{2}O^{2})$$

répond l'aldéhyde salicylique. formé par une seule oxydation :

$$C^{14}H^{4}(H^{2}O^{2})O^{2}[-].$$

Au glycol :

$$C^{4}H^{2}(H^{2}O^{2})(H^{2}O^{2})$$

répond le glyoxal, formé par deux oxydations :

$$C^{4}H^{2}O^{4}[-][-].$$

Dans la formation de ce dernier aldéhyde, l'aptitude aux réac-

tions alcooliques est épuisée, puisque le glycol a éprouvé deux des réactions d'un alcool monoatomique. Mais il n'en est pas de même de l'aldéhyde salicylique. Non seulement ce corps est un aldéhyde ; mais il devra jouer et joue en effet le rôle d'un alcool monoatomique. Il se combine en général aux acides, en formant des éthers, doués de certains caractères d'aldéhyde :

$$C^{14}H^4(C^4H^4O^4) O^2 [—].$$

3° Les *alcools acides.* — Nous avons cité tout à l'heure la formation de l'acide glycollique,

$$C^4H^2(H^2O^2)(O^4)$$

par une 1re oxydation du glycol, $C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2)$, et nous avons montré comment ce corps joue à la fois le rôle d'un alcool monoatomique et d'un acide monobasique.

4° Les *alcools-alcalis.* — Ces corps dérivent des alcools polyatomiques qui ont perdu une partie de leur atomicité, par l'introduction d'une ou de plusieurs molécules d'ammoniaque.

Ainsi, l'alcool diatomique :

$$C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2),$$

forme deux dérivés ammoniacaux, savoir :

$$C^4H^2(H^2O^2)(AzH^3), \text{ 1er alcali,}$$
$$C^4H^2(AzH^3)(AzH^3), \text{ 2e alcali.}$$

Le 1er alcali pourra jouer encore le rôle d'un alcool monoatomique ; le second au contraire, sera dépourvu de cette propriété, parce que l'aptitude aux réactions alcooliques est épuisée.

§ 5. — Algorithme général.

1. Résumons par une formule algébrique les notions qui précèdent.

Soit A, un alcool monoatomique, et soit une réaction quelconque de cet alcool monoatomique : nous pouvons l'exprimer d'une manière générale en disant que nous combinons à ce corps un second corps B, et qu'il s'en sépare un troisième corps C. La formule

$$A + B — C$$

exprime tout corps produit par une réaction chimique à trois termes. Elle comprend en particulier tous les dérivés d'un alcool ordinaire, dans lesquels la proportion de carbone n'est pas diminuée.

2. Appliquons cette notation aux dérivés d'un alcool triatomique. Soit T la formule de cet alcool : elle équivaut à 3 équivalents d'alcool ordinaire, de façon que l'on peut écrire symboliquement :

$$T = (A + A + A). \quad (1)$$

Le premier système des dérivés d'un alcool triatomique répond à la formule :

$$T + B - C,$$

B et C étant les mêmes substances qui figurent dans une réaction quelconque d'un alcool monoatomique.

Tous ces dérivés sont de l'ordre des alcools diatomiques.

Exerçons maintenant deux réactions successives, identiques ou dissemblables. L'alcool ordinaire donne naissance à deux produits indépendants :

$$A + B - C,$$
$$A + B' - C';$$

tandis qu'avec un alcool triatomique on obtiendra un seul et même corps, résultant de la superposition des deux réactions :

$$T + (B - C) + (B' - C'). \quad (2)$$

Tous ces dérivés sont de l'ordre des alcools monoatomiques.

Si maintenant nous répétons trois fois, soit la même réaction, soit une réaction différente, l'alcool ordinaire donnera lieu à trois produits indépendants :

$$A + B - C$$
$$A + B' - C'$$
$$A + B'' - C''$$

tandis que la glycérine donnera naissance à un seul et même corps, résultant de la superposition des trois réactions,

$$T + (B - C) + (B' - C') + (B'' - C''). \quad (3)$$

Cette formule nous représente tout le troisième système des dérivés d'un alcool triatomique. Dans ces corps, la capacité de saturation de l'alcool triatomique se trouve épuisée.

§ 4. — Classification.

Les alcools polyatomiques se partagent en classes, conformément aux notions que nous avons exposées dans l'étude générale des alcools (p. 143). On distinguera donc :

1° Les alcools polyatomiques proprement dits ou d'oxydation, tels que la glycérine, les glycols, etc.

2° Les alcools polyatomiques d'hydratation, tels que l'hydrate de térébenthène.

3° Les alcools polyatomiques secondaires, etc.

4° Les phénols polyatomiques, déjà étudiés dans le chapitre précédent.

5° Les alcools polyatomiques à fonction mixte.

La première classe se partage en ordres, suivant l'atomicité ; enfin chaque ordre se divise en familles, d'après le rapport qui existe entre le carbone et l'hydrogène. Voici les principales familles et les composés qu'elles renferment.

Alcools diatomiques.

1re Famille : $C^{2n}H^{2n+2}O^4$.

Glycol.. . . . . $C^4H^6O^4$ ou $C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2)$,
Propylglycol. . . . . $C^6H^8O^4$,
Butylglycol. . . . . $C^8H^{10}O^4$.
Amylglycol. . . . . $C^{10}H^{12}O^4$,
Hexylglycol.. . . . . $C^{12}H^{14}O^4$,
. . . .

2e Famille : $C^{2n}H^{2n}O^4$.

Acétylglycol (?). . . . . $C^4H^4O^4$,
. . . .
Hexoylglycol. . . . . $C^{12}H^{12}O^4$,
. . . .

3e Famille : $C^{2n}H^{2n-6}O^4$.

Saligénine. . . . . $C^{14}H^8O^4$,
. . . .

Alcools triatomiques.

Famille : $C^{2n}H^{2n+2}O^6$.

Glycérine. . . . . $C^6H^8O^6$ ou $C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(H^2O^2)$,
. . . .

Alcools tétratomiques.

Famille : $C^{2n}H^{2n+2}O^{8}$.

Érythrite. . . . . $C^{8}H^{10}O^{8}$,

. . . .

Alcools pentatomiques.

1re Famille : $C^{2n}H^{2n+2}O^{10}$.

. . . .

2e Famille : $C^{2n}H^{2n}O^{10}$.

Pinite et Quercite. . . . . $C^{12}H^{12}O^{10}$.

Alcools hexatomiques.

1re Famille $C^{2n}H^{2n+2}O^{10}$.

Mannite. . . . . . $C^{12}H^{14}O^{12}$ ou $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})(H^{2}O^{2})(H^{2}O^{2})(H^{2}O^{2})(H^{2}O^{2})(H^{2}O^{2})$

. . . .

2e Famille : $C^{2n}H^{2n}O^{12}$.

Glucoses et isomères. . . . . $C^{12}H^{12}O^{12}$.

. . . .

CHAPITRE NEUVIÈME

GLYCÉRINE ET CORPS GRAS NEUTRES EN GÉNÉRAL.

§ 1. — **Des corps gras naturels.**

1. Les êtres organisés, végétaux et animaux, renferment trois sortes de composés fondamentaux, savoir : des corps gras proprement dits, des composés hydrocarbonés analogues au sucre, au glucose, à l'amidon, etc.; enfin des corps azotés analogues à l'albumine, à la fibrine, etc. On arrive toujours à cette classification quand on compare les principes immédiats organiques, soit au point de vue de leur disposition anatomique, de leurs siéges spéciaux, soit au point de vue de leur composition et de leur fonction chimique; soit, enfin, au point de vue de leur rôle théorique dans la nutrition et de leurs emplois dans l'alimentation et dans les usages économiques. Nous allons nous occuper aujourd'hui des corps gras neutres.

2. Les corps gras naturels se séparent facilement des autres principes, à cause de leur insolubilité dans l'eau et de leur facile fusibilité; ils sont d'ailleurs contenus dans des cellules particulières. Les substances ainsi isolées ne sont pas des espèces uniques, mais des mélanges en proportion indéfinie de divers principes immédiats, tels que la stéarine, la margarine, l'oléine, la butyrine, etc. Ces principes, mis en contact avec un alcali dissous dans l'eau, s'émulsionnent, puis se décomposent peu à peu, surtout avec le concours de la chaleur, en donnant naissance à des sels formés respectivement par les acides stéarique, margarique, oléique, butyrique et à une substance nouvelle, la glycérine. C'est le mélange des stéarate, margarate et oléate de potasse ou de soude, ainsi produits par la décomposition des huiles ou des graisses, qui constitue le *savon*.

L'examen de ces faits conduit à deux hypothèses distinctes, relativement à la constitution des corps gras naturels, hypothèses entre lesquelles la science est demeurée longtemps incertaine. D'après l'une, les corps gras neutres seraient comparables aux éthers et aux sels, c'est-à-dire formés par l'association de la glycérine et d'un acide

gras. D'après l'autre hypothèse, les corps gras sont formés « d'oxy-« gène, de carbone, d'hydrogène dans des proportions telles qu'une « partie de leurs éléments représente un acide gras fixe ou volatil, « tandis que l'autre portion, plus de l'eau, représente la glycérine. »

En un mot, d'après la seconde hypothèse, les corps gras neutres, sous l'influence des réactifs, donnent naissance à de nouveaux groupements, déterminés par des conditions nouvelles d'équilibre, et qui n'offrent aucune relation nécessaire avec la constitution des corps décomposés.

3. Entre ces deux hypothèses longtemps controversées, la synthèse a maintenant décidé, et elle a établi la constitution des corps gras naturels. La glycérine et les acides gras y préexistent, au moins virtuellement; ce ne sont point les produits d'une destruction radicale. Car il suffit de combiner la glycérine avec les divers acides gras, pour former artificiellement la stéarine, la margarine, l'oléine, la butyrine, en un mot les principes immédiats de tous les corps gras naturels. Ces principes, ainsi obtenus purs pour la première fois, puis mélangés ensemble dans des proportions convenables, reproduisent les graisses des animaux et les huiles fixes des végétaux. En définitive, la synthèse remonte par là jusqu'au point de départ de l'analyse.

4. Les méthodes qui conduisent à combiner la glycérine avec les acides gras proprement dits, s'appliquent également à la combinaison du même principe avec les autres acides, soit organiques, soit minéraux. D'où résultent une multitude de composés, analogues aux corps gras naturels, formés suivant les mêmes lois, et dont l'existence est un nouveau contrôle de l'exactitude des relations qui président à la reconstitution des premières substances.

5. Entrons dans quelques détails.

En mettant en contact, pendant plusieurs mois, l'acide stéarique et la glycérine à la température ordinaire, il y a un commencement de combinaison. Mais l'action est trop lente; elle l'est encore à 100°. Pour opérer la réaction convenablement, il faut agir en vase clos et à 200°; à cette température, la combinaison s'effectue en quelques heures et on fabrique facilement et en grande quantité un corps gras véritable, analogue à la stéarine par son aspect, sa fusibilité, ses propriétés physiques, neutre comme elle, reproduisant également par saponification de l'acide stéarique et de la glycérine.

Cependant en analysant ce corps, on trouve une différence réelle. Car la stéarine naturelle contient 76,6 p. 100 de carbone; saponifiée, elle fournit 10 centièmes de glycérine. Tandis que la 1re stéarine artificielle ne renferme que 70 p. 100 de carbone; en outre sa décomposition produit 25 p. 100 de glycérine.

Ces résultats prouvent d'ailleurs que le nouveau composé résulte de la combinaison d'un équivalent d'acide stéarique et d'un équivalent de glycérine, avec séparation de deux équivalents d'eau. C'est la *monostéarine :*

$$C^{36}H^{36}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - H^{2}O^{2} = C^{42}H^{42}O^{8} = C^{6}H^{6}O^{4}(C^{36}H^{36}O^{4}).$$

6. En résumé, la stéarine naturelle est plus carburée et donne moins de glycérine que le 1er composé artificiel ; on est donc conduit à faire agir de nouveau l'acide stéarique sur la monostéarine. Il y a en effet, combinaison pour la seconde fois et nous formons la *distéarine* :

$$C^{42}H^{42}O^{8} + C^{36}H^{36}O^{4} - H^{2}O^{2} = C^{78}H^{76}O^{10} = C^{6}H^{4}O^{2}(C^{36}H^{36}O^{4})(C^{36}H^{36}O^{4}).$$

La distéarine représente la combinaison d'un équivalent de glycérine et de deux équivalents d'acide stéarique.

C'est encore un principe neutre de nature éthérée. Il contient 75 p. 100 de carbone; saponifié, il fournit 15 p. 100 de glycérine. Nous nous sommes rapprochés de la stéarine naturelle, mais nous ne l'avons pas encore reproduite.

7. Poursuivons donc; mettons en contact la distéarine et l'acide stéarique à 200° : une troisième combinaison s'effectue et nous obtenons cette fois la *tristéarine*, corps formé par l'union de 3 équivalents d'acide stéarique et de 1 équivalent de glycérine, combinés avec élimination de 6 équivalents d'eau :

$$C^{78}H^{76}O^{10} + C^{36}H^{36}O^{4} - H^{2}O^{2} = C^{112}H^{108}O^{12} = C^{6}H^{2}(C^{36}H^{36}O^{4})(C^{36}H^{36}O^{4})(C^{36}H^{36}O^{4}).$$

Or, la tristéarine est neutre; elle possède exactement les mêmes propriétés et la même composition que la stéarine naturelle : elle fournit par la saponification les mêmes quantités de glycérine et d'acide stéarique. En un mot, ces deux corps sont tout à fait identiques.

Nous avons donc réalisé, par une série systématique de réactions, la synthèse de la stéarine naturelle. Les mêmes résultats sont appliquables à la synthèse de tous les corps gras naturels : ils en ont fixé sans retour la constitution et la formule véritables.

§ 2. — **Glycérine** : $C^{6}H^{8}O^{6}$ ou $C^{6}H^{2}(H^{2}O^{2})(H^{2}O^{2})(H^{2}O^{2})$.

1. *Préparation.* — La glycérine s'obtient en décomposant les corps gras neutres en présence de l'eau. Voici quelques détails sur sa préadration et sur sa purification.

Au point de vue des matières premières, les huiles fixes végétales doivent être préférées, parce qu'elles fournissent la glycérine la plus pure, pourvu cependant qu'elles ne renferment aucun corps gras neutre qui corresponde à un acide volatil.

Quant au mode de décomposition, le seul qui donne de la glycérine parfaitement blanche, consiste à employer la vapeur d'eau surchauffée pour opérer le dédoublement de l'huile mise en œuvre. On réalise l'expérience, soit dans un vase scellé à la lampe; soit, et plus aisément, dans un appareil distillatoire. La réaction étant accomplie, on concentre avec précaution les liquides aqueux qui en résultent, jusqu'à ce qu'ils aient acquis la consistance d'un sirop.

L'industrie fournit aujourd'hui la glycérine préparée au moyen de la vapeur d'eau dans un grand état de pureté.

On peut également se procurer la glycérine dans un état de pureté convenable, en saponifiant, en présence de l'eau, l'huile d'olive par l'oxyde de plomb finement pulvérisé; on opère à la chaleur du bain-marie. Quand la saponification est terminée, c'est-à-dire au bout de plusieurs jours, on reprend par l'eau, on précipite par l'hydrogène sulfuré l'oxyde de plomb dissous, et on obtient la glycérine à l'aide d'une dernière évaporation.

2. La glycérine est une matière neutre, liquide, très-sirupeuse, déliquescente; sa densité est 1,264 à 15°, elle bout vers 285°. Son goût est sucré. Elle est inodore à froid, douée d'une odeur propre à chaud. Elle se mêle en toutes proportions avec l'eau et l'alcool absolu. L'éther n'en dissout que des traces. Elle est à peu près insoluble dans les huiles grasses et dans les essences. Elle dissout un grand nombre des sels solubles dans l'eau ou dans l'alcool.

§ 3. — Action des réactifs sur la glycérine.

1. *Chaleur.*— La glycérine distille vers 285°; mais cette opération ne peut être exécutée que sur de petites quantités de matière; à moins d'opérer dans le vide (c'est-à-dire vers 200°), ou bien encore dans un courant de vapeur d'eau.

Dans les conditions ordinaires, la glycérine se décompose en partie pendant la distillation, en perdant les éléments de l'eau et en donnant lieu à la formation de composés moins volatils, tels que la *glycérine anhydre* ou *diglycéride*,

$$(C^6H^7O^5)^2 \quad \text{ou} \quad C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(C^6H^8O^6)$$

et des *polyglycérides* condensés. Puis viennent l'*acroléine*, $C^6H^4O^2$,

et des gaz combustibles. L'*acroléine* ou *aldéhyde allylique* diffère de la glycérine par les éléments de $2H^2O^2$.

2. *Hydrogène.* — La théorie indique que la glycérine doit fournir :

1° *Par réduction simple* (substitution de H^2 à H^2O^2) les corps suivants :

Glycérine.	$C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(H^2O^2)$,
Propylglycol.	$C^6H^2(H^2)(H^2O^2)(H^2O^2)$,
Alcool propylique.	$C^6H^2(H^2)(H^2)(H^2O^2)$,
Hydrure de propylène.	$C^6H^2(H^2)(H^2)(H^2)$.

En effet, la glycérine chauffée à 280° avec l'acide iodhydrique, se change entièrement en *hydrure de propylène*, C^6H^8.

Si l'on opère à 120° seulement, on obtient l'*éther propyliodhydrique*, C^6H^7I, dérivé de l'*alcool isopropylique*, $C^6H^8O^2$.

Enfin la monochlorhydrine, $C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(HCl)$, traitée par l'amalgame de sodium en présence de l'eau, se change en *propylglycol*, $C^6H^8O^4$. La théorie est donc complétement vérifiée.

2° *Par réduction accompagnée de déshydratation*, les corps suivants :

Glycérine.	$C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(H^2O^2)$,
Alcool allylique.	$C^6H^2(H^2)(H^2O^2)(-)$,
Allylène.	$C^6H^2(H^2)(-)(-)$,
Propylène.	$C^6H^2(H^2)(H^2)(-)$.

En effet la glycérine, bien desséchée et traitée par l'iodure de phosphore (acide iodhydrique naissant), est attaquée aussitôt et changée en éther *allyliodhydrique*, C^6H^5I, correspondant à l'*alcool allylique*, $C^6H^6O^2$.

En déshydratant ce dernier, on obtient l'*allylène*, C^6H^4.

Enfin l'éther allyliodhydrique sous l'influence de l'hydrogène naissant (métaux et acides, v. p. 80) se change en *propylène*, C^6H^6.

3. *Oxygène.* — La théorie indique que la glycérine doit fournir les composés suivants :

1° *Par simple déshydrogénation : trois aldéhydes.*

$C^6H^8O^6$	Glycérine : alcool triatomique.
$C^6H^6O^6$	Aldéhyde monoatomique et alcool diatomique,
$C^6H^4O^6$	Aldéhyde diatomique et alcool monoatomique,
$C^6H^2O^6$	Aldéhyde triatomique.

Aucun de ces corps n'a été isolé, sauf peut être le second (propylphycite ?) Mais il n'est pas douteux que l'oxydation ménagée de la glycérine donne lieu à des composés doués de propriétés réductrices

très-énergiques et qui sont probablement les aldéhydes en question.

Dans certaines conditions de fermentation (au contact du tissu testiculaire), la glycérine fournit un *glucose* fermentescible, qui semble être polymère du premier aldéhyde :

$$(C^6H^6O^6)^2 = C^{12}H^{12}O^{12}.$$

2° Par *déshydrogénation et déshydratation simultanées*, on doit former trois autres aldéhydes :

$$C^6H^4O^4;\ C^6H^2O^4;\ C^6H^2O^2. \quad \text{Inconnus.}$$

3° *Par déshydrogénation et oxydation simultanées : Acides à fonction mixte.*

$C^6H^6O^8$	ou	$C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(O^4)$	Acide glycérique (acide monobasique et alcool diatomique),
$C^6H^4O^{10}$	ou	$C^6H^2(H^2O^2)(O^4)(O^4)$..	Acide tartronique (acide bibasique et alcool monoatomique),
$C^6H^4O^8$.			(Acide monobasique, alcool, aldéhyde),
$C^6H^2O^8$.			(Acide monobasique, aldéhyde diatomique),
$C^6H^2O^{10}$..			Acide mésoxalique? (acide bibasique, aldéhyde).

L'acide glycérique s'obtient en effet en traitant la glycérine étendue d'eau par l'acide nitrique, à la température ordinaire. Les autres acides n'ont pas été formés avec la glycérine jusqu'à présent.

4° *Par déshydrogénation, oxydation et déshydratation : Acides vrais* et *acides à fonction mixte.*

$C^6H^4O^6$	ou	$C^6H^2(H^2O^2)(O^4)$	Acide monobasique, alcool monoatomique,
$C^6H^2O^6$			Acide monobasique, aldéhyde,
$C^6H^2O^8$	ou	$C^6H^2(O^4)(O^4)$	Acide bibasique,
$C^6H^2O^4$	ou	$C^6H^2(O^4)(—)$	Acide monobasique.

5° Ce n'est pas tout. Dans l'oxydation de la glycérine, il arrive souvent que l'oxygène se porte sur le carbone lui-même et détermine des dédoublements : les acides carbonique, formique, acétique, et surtout oxalique prennent ainsi naissance.

6° Enfin lorsqu'on oxyde la glycérine par l'acide nitrique étendu, on obtient la formation d'une certaine quantité d'*acide tartrique*, engendré par fixation d'acide carbonique sur l'acide glycérique naissant :

$$C^6H^8O^6 + O^4 = C^6H^6O^8,$$
$$C^6H^6O^8 + C^2O^4 = C^8H^6O^{12}.$$

4. *Chlore, brome, iode.* — L'action de ces corps sur la glycérine est mal connue. Les premiers donnent lieu à des substitutions, sans doute analogues à celles de l'alcool, mais qui se compliquent en raison de la combinaison des hydracides avec les composés organiques formés simultanément.

5. *Acides.* — On développera tout à l'heure l'étude des combinaisons que la glycérine forme avec les acides.

6. *Métaux alcalins, et alcalis.* — 1° Les métaux alcalins se dissolvent lentement dans la glycérine, avec dégagement d'hydrogène :

$$C^6H^8O^6 + Na = C^6H^7NaO^6 + H.$$

Il faut élever la température pour compléter la dissolution du métal. — La théorie indique trois composés :

$$C^6H^7NaO^6 ; \; C^6H^6Na^2O^6 ; \; C^6H^5Na^3O^6.$$

2° Les alcalis proprements dits, les terres alcalines, l'oxyde de plomb, se dissolvent dans la glycérine, en formant des composés analogues ; lesquels sont solubles dans l'eau et peuvent être précipités de leur solution par l'alcool fort.

3° La glycérine possède la propriété, commune à la plupart des matières sucrées, d'empêcher la précipitation de plusieurs oxydes métalliques par la potasse dans leurs solutions aqueuses ; ce qui résulte sans doute de la formation de certains glycérinates solubles et composés analogues.

4° Chauffée à 200° avec l'hydrate de potasse, la glycérine produit du formiate et de l'acétate :

$$C^6H^8O^6 + 2KHO^2 = C^4H^3KO^4 + C^2HKO^4 + H^2O^2 + 2H^2.$$

6. *Ferments.* — La glycérine, abandonnée avec du carbonate de chaux et une matière azotée d'origine animale, à la température de 40°, pendant quelques semaines, se décompose en partie, avec développement d'*alcool ordinaire*, d'*acide butyrique*, et probablement d'acide lactique. Quelle que soit la théorie adoptée par l'action des ferments, cette formation de l'alcool aux dépens de la glycérine peut être exprimée par l'équation suivante :

$$C^6H^8O^6 = C^4H^6O^2 + C^2O^4 + H^2.$$

Cette aptitude à fermenter et à donner naissance à l'alcool et à l'acide butyrique, rapproche tout à fait la glycérine des sucres pro-

prement dits. Seulement les propriétés fermentescibles de la glycérine sont plus difficiles à mettre en jeu que celles des sucres ; ce qui est conforme avec la résistance plus grande que la glycérine manifeste en général vis-à-vis de la chaleur et des réactifs.

La glycérine fournit aussi de l'*acide propionique*, $C^6H^6O^4$, par fermentation.

Enfin, au contact de certains tissus, et spécialement de celui du testicule, la glycérine donne naissance à un *sucre fermentescible*, dont il a été question plus haut en parlant de son oxydation (p. 263).

§ 4. — Combinaisons de la glycérine avec les acides.

1. *Formules.* — Voici les types des formules de ces combinaisons. Soit d'abord un *acide monobasique*.

Première série. — Les corps de cette série sont neutres et résultent, comme les éthers de l'alcool ordinaire, de l'union de 1 équivalent d'acide et de 1 équivalent de glycérine, avec perte de 2 équivalents d'eau :

Monochlorhydrine. . . . . . $C^6H^8O^6 + HCl - H^2O^2 = C^6H^7ClO^4$,
Monobutyrine. . . . . $C^6H^8O^6 + C^8H^8O^4 - H^2O^2 = C^{14}H^{14}O^8$.

2. *Deuxième série.* — Les corps de cette série sont neutres et résultent de l'union de 2 équivalents d'acide et de 1 équivalent de glycérine, avec séparation de 4 équivalents d'eau :

Dichlorhydrine. . . . . . . $C^6H^8O^6 + 2HCl - 2H^2O^2 = C^6H^6Cl^2O^2$,
Diacétine. . . . . $C^6H^8O^6 + 2C^4H^4O^4 - 2H^2O^2 = C^{14}H^{12}O^{10}$.

Au lieu de 2 équivalents d'un même acide, on peut unir à la glycérine deux acides différents.

Acétochlorhydrine.. . . . . $C^6H^8O^6 + HCl + C^4H^4O^4 - 2H^2O^2 = C^{10}H^9ClO^6$.

Comme l'union des 2 équivalents d'acide est successive, il en résulte que les corps de la première série jouent le rôle d'alcool par rapport à ceux de la seconde.

3. *Troisième série.* — Les corps de cette série sont neutres et résultent de l'union de 3 équivalents d'acide et de 1 équivalent de glycérine, avec séparation de 6 équivalents d'eau :

Trichlorhydrine. . . . . . . $C^6H^8O^6 + 3HCl - 3H^2O^2 = C^6H^5Cl^3$,
Tristéarine.. . . . . $C^6H^8O^6 + 3C^{36}H^{36}O^4 - 3H^2O^2 = C^{114}H^{110}O^{12}$.

Les 3 équivalents d'acide peuvent être identiques; ou bien 2 acides distincts peuvent entrer en combinaison, voire même 3 acides distincts :

Acétochlorhydrobromhydrine. . $C^6H^8O^6 + HCl + HBr + C^4H^4O^4 - 3H^2O^2 = C^{10}H^8ClBrO^4$.

Les corps de la deuxième série jouent le rôle d'alcools monoatomiques par rapport à ceux de la troisième et même d'une manière générale; par suite, les corps de la première série jouent le rôle d'alcools diatomiques.

A la troisième série appartiennent la plupart des corps gras naturels, formés soit par un acide unique: stéarine, margarine, oléine, etc.; soit par 2 ou 3 acides simultanément, oléomargarine, stéaromargarine, etc.

On peut représenter ces formules d'une manière plus courte, en mettant en évidence dans la formule de la glycérine les éléments de l'eau successivement éliminés :

Glycérine.	$C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(H^2O^2)$.
Monochlorhydrine.	$C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(HCl)$.
Monacétine.	$C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(C^4H^4O^4)$.
Dichlorhydrine.	$C^6H^2(H^2O^2)(HCl)(HCl)$.
Diacétine.	$C^6H^2(H^2O^2)(C^4H^4O^4)(C^4H^4O^4)$.
Acétochlorhydrine.	$C^6H^2(H^2O^2)(C^4H^4O^4)(HCl)$.
Trichlorhydrine.	$C^6H^2(HCl)(HCl)(HCl)$.
Tristéarine.	$C^6H^2(C^{36}H^{36}O^4)(C^{36}H^{36}O^4)(C^{36}H^{36}O^4)$.
Acétodichlorhydrine.	$C^6H^2(C^4H^4O^4)(HCl)(HCl)$.
Acétochlorhydrobromhydrine. . .	$C^6H^2(C^4H^4O^4)(HCl)(HBr)$.

Il existe encore d'autres séries, moins importantes, formées suivant des rapports différents. Telles sont les suivantes :

4. *Série des glycérides monoacides de la 2e espèce.* — Combinaisons à équivalents égaux, formées avec séparation de 4 équivalents d'eau :

Épichlorhydrine. . $C^6H^8O^6 + HCl - 2H^2O^2 = C^6H^5ClO^2 = C^6H^2(H^2O^2)(HCl)(-)$.

5. *Série des glycérides acides de la 3e espèce.* — Composés formés par 1 équivalent de glycérine et 2 équivalents d'acide avec séparation de 6 équivalents d'eau :

Épidichlorhydrine. $C^6H^8O^6 + 2HCl - 3H^2O^2 = C^6H^4Cl^2 = C^6H^2(HCl)(HCl)(-)$.

6. *Glycérides acides, dérivés des acides monobasiques.* — Soit l'acide glycéributyrique, et les autres combinaisons acides, formées par un acide monobasique et la glycérine.

7. *Polyglycérides.* — Ce sont les composés formés par l'union de 2, 3, 6 équivalents de glycérine avec 1 ou plusieurs équivalents d'acide. Ils sont formés par l'union des monoglycérides, envisagés comme alcools, avec un ou plusieurs équivalents de glycérine qui complètent la satu-raturation desdits alcools. On n'insistera pas sur ces composés.

8. *Acides bibasiques.* — Les combinaisons formées par les acides monobasiques et la glycérine sont les types de tous les autres. Soit en effet un acide bibasique, tel que l'acide succinique, $C^8H^6O^8$; cet acide représente dans les réactions 2 molécules monobasiques, intimement unies et inséparables. A ce titre, il formera d'abord trois composés neutres, obtenus par l'union de 2 équivalents de glycérine avec 1, 2, 3 équivalents d'acide succinique. Le deuxième et le troisième équivalent bibasique pourront d'ailleurs être remplacés chacun, soit par 1 ou 2 équivalents d'un autre acide bibasique, soit par 2 ou 4 équivalents d'un acide monobasique :

Dibutyrosulfurine. . . . $$\left.\begin{array}{l} C^6H^2(C^8H^8O^4)(C^8H^8O^4) \\ C^6H^2(C^8H^8O^4)(C^8H^8O^4) \end{array}\right\}(S^2H^2O^8).$$

Un acide bibasique uni avec 1 seul équivalent de glycérine engendre des composés acides, monobasiques, bibasiques ou tribasiques, suivant les proportions d'acide.

Acide glycérisulfurique.	$C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(S^2H^2O^8)$	monobasique,
Acide glycériditartrique.. . . .	$C^6H^2(H^2O^2)(C^8H^6O^{12})(C^8H^6O^{12})$	bibasique,
Acide glycéritritartrique. . . .	$C^6H^2(C^8H^6O^{12})(C^8H^6O^{12})(C^8H^6O^{12})$	tribasique.

Les corps de ces diverses séries jouent encore le rôle d'alcools, quand la saturation de la glycérine est incomplète : à ce titre, ils peuvent s'associer entre eux et donner lieu à une multitude indéfinie de combinaisons complexes.

9. Les acides tribasiques, quadribasiques, etc., engendrent des glycérides analogues, mais dont la théorie indique la complication croissante.

§ 5. — **Formation de ces combinaisons.**

1. Les combinaisons de la glycérine avec les acides s'obtiennent par l'union directe de leurs deux principes composants, acide et glycérine ; cette union s'accomplit sous l'influence d'un contact prolongé en vases clos, avec le concours d'une température plus ou moins élevée.

L'union a déjà lieu à froid, mais avec une lenteur extrême. Plus rapide à 100°, elle s'effectue surtout vers 200°.

En présence d'un excès de glycérine et d'un acide monobasique, on obtient surtout les corps de la première série : monostéarine, monobenzoycine, etc. Une nouvelle réaction de ceux-ci sur les acides fournit surtout les corps de la deuxième série. Enfin ces derniers, traités à 200° par un grand excès d'acide, engendrent les corps de la troisième série.

2. Les éthers chlorhydriques de la glycérine doivent être préparés à une température plus basse, parce que les hydracides changent la glycérine en composés condensés vers 200°. On obtient mieux encore ces éthers chlorhydriques au moyen du perchlorure de phosphore; soit la dichlorhydrine :

$$C^6H^8O^6 + 2PCl^5 = C^6H^6Cl^2O^2 + 2PCl^3O^2 + 2HCl.$$

3. Les glycérides formés par 2 acides se produisent toutes les fois que l'on fait agir sur la glycérine deux acides à la fois. Ainsi la butyrochlorhydrine se produit par la réaction de l'acide chlorhydrique sur un mélange de glycérine et d'acide butyrique; la dibutyrosulfurine, par la réaction du même mélange sur l'acide sulfurique, etc. Les acides chlorhydrique et sulfurique ne peuvent donc pas être employés comme auxiliaires dans la préparation des glycérides, ainsi qu'ils l'ont été dans la préparation des éthers des alcools proprement dits (p. 175).

4. On obtient également des composés complexes, en faisant agir sur la glycérine les chlorures acides. Par exemple le chlorure acétique fournit l'acétodichlorhydrine :

$$C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(H^2O^2) + 2C^4H^3ClO^2 = C^6H^2(HCl)(HCl)(C^4H^4O^4) + C^4H^4O^4 + H^2O^2.$$

5. Entre les éthers ordinaires et la glycérine on peut opérer un double échange, par réaction directe. L'éther benzoïque et la glycérine produisent ainsi de la benzoycine :

$$C^4H^4(C^{14}H^6O^4) + C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(H^2O^2) = C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(C^{14}H^6O^4) + C^4H^6O^2;$$

Mais la réaction ne va pas jusqu'au bout, parce que l'alcool décompose en sens inverse la benzoycine, avec production d'éther benzoïque et de glycérine: entre les deux actions contraires, il se produit un certain équilibre.

§ 6. — Décompositions des glycérides.

1. *Saponification.* — Les combinaisons glycériques, produites par voie de synthèse, se dédoublent dans les circonstances les plus variées en acide et glycérine, avec fixation des éléments de l'eau. La décomposition peut être effectuée :

1° Par l'eau pure; dès 100° avec les corps gras à acide volatil, et à 220° avec tous les autres; soit la stéarine :

$$C^6H^2(C^{36}H^{36}O^4)^3 + 3H^2O^2 = 3C^{36}H^{36}O^4 + C^6H^2(H^2O^2)^3.$$

2° Par les alcalis libres ou carbonatés et par les oxydes métallique (plomb, zinc, argent, etc.) en présence de l'eau, opération qui porte plus spécialement le nom de *saponification.* Elle s'effectue peu à peu à 100°, en reproduisant l'acide primitif et la glycérine, avec fixation des éléments de l'eau. En présence de la potasse ou de la soude, la saponification est précédée par la formation d'une émulsion ou mélange intime entre l'eau, l'alcool et les corps gras. Voici les formules qui répondent aux séries fondamentales.

Monostéarine.. $C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(C^{36}H^{36}O^4) + KO,\ HO = C^{36}H^{35}KO^4 + C^6H^2(H^2O^2)^3,$

Diacétine.. . . $C^6H^2(H^2O^2)(C^4H^4O^4)(C^4H^4O^4) + 2(KOHO) = 2C^4H^3KO^4 + C^6H^2(H^2O^2)^3,$

Tristéarine.. . $C^6H^2(C^{36}H^{36}O^4)^3 + 3(KO,\ HO) = 3C^{36}H^{35}KO^4 + C^6H^2(H^2O^2)^3.$

C'est le sel formé entre l'alcali, ou l'oxyde métallique, et l'acide gras qui porte le nom de *savon.*

3° La réaction de l'eau et celle des alcalis, employées de concert, permettent de réduire ces derniers à une proportion beaucoup moindre, à la seule condition d'opérer à une température plus haute. En employant 2,5 parties de chaux pour 100 parties d'acide, en présence de l'eau, il faut chauffer à 180°.

2. Les acides sulfurique, chlorhydrique etc. peuvent déterminer, comme les alcalis, le dédoublement des corps gras neutres. L'acide sulfurique concentré s'unit immédiatement aux huiles; en décomposant le produit par l'eau, surtout à chaud, on obtient les acides gras libres: c'est ce que l'on appelle la *saponificatian sulfurique.*

3. Certains ferments, agissant avec le concours de l'air humide, déterminent aussi la décomposition lente des corps gras neutres, avec mise en liberté d'acide gras et de glycérine; de là le *rancimen*t du suif, du beurre et des huiles. Dans ce dernier cas les phénomènes se compliquent de l'oxydation de l'acide oléique et même de celle de la glycérine.

Le *suc pancréatique* produit en quelques heures et avec plus de netteté la séparation des corps gras neutres en acides gras et glycérine.

4. L'alcool opère à la longue et à une haute température une décomposition partielle des corps gras, avec formation d'éthers, comme il a été dit plus haut; mais cette réaction est limitée par l'action inverse de la glycérine.

En faisant intervenir l'acide chlorhydrique, le déplacement de la glycérine par l'alcool est plus facile.

Opère-t-on en présence d'un alcali, employé en proportion insuffisante : la glycérine est encore mise en liberté, avec formation simultanée d'un sel et d'un éther :

$$C^6H^2(C^{36}H^{36}O^4)^3 + 2C^4H^4(H^2O^2) + KO, HO = C^{36}H^{35}KO^4 + 2C^4H^4(C^{36}H^{36}O^4) + C^6H^2(H^2O^2)^3.$$

5. L'action de l'ammoniaque sur les corps gras neutres est comparable à celle qu'elle exerce sur les éthers. Il se forme un amide, avec régénération de glycérine; soit la benzoycine :

$$C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(C^{14}H^6O^4) + AzH^3 = C^{14}H^7AzO^2 + C^6H^2(H^2O^2)^3.$$

Quelques mots maintenant sur les réactions des glycérides, dans lesquelles la glycérine est détruite : telles sont l'action de la chaleur et celles des agents oxydants ou réducteurs.

6. *Chaleur.* — Un certain nombre de glycérides, tels que les chlorhydrines, les bromhydrines, les acétines, peuvent être distillés sans altération, dans les conditions ordinaires. On peut peut même volatiliser sans altération la plupart des corps gras naturels, en opérant dans le vide barométrique et sur de très-petites quantités.

Mais c'est là un résultat exceptionnel. En effet, si l'on soumet les combinaisons glycériques à l'action de la chaleur, sous la pression atmosphérique, et si l'on dépasse une température de 300 à 320°, la plupart de ces combinaisons se décomposent avec formation d'acroléine, $C^6H^4O^2$, d'acides gras libres et de divers produits empyreumatiques, dérivés soit de la glycérine, soit des acides gras. Ceux-là seuls résistent, qui peuvent être distillés au dessous de cette température. Il y a plus, les combinaisons chlorhydriques et bromhydriques ne peuvent guère être portées au-dessus de 250° sans se détruire.

7. *Chaleur et alcalis.* — Si l'on fait concourir l'action des alcalis avec celle de la chaleur, en opérant à une température supérieure à 200°, deux cas sont à considérer : ou l'alcali employé est hydraté, ou bien il est anhydre. S'il est hydraté, on rentre dans l'action de l'hydrate de potasse sur l'acide gras d'une part, sur la glycérine

de l'autre. S'il est anhydre, son premier effet se borne à décomposer le corps gras neutre, en formant un sel avec l'acide gras. Quant à la glycérine, elle ne rencontre pas les éléments de l'eau nécessaires à sa manifestation ; une portion se forme cependant, mais aux dépens du reste, qui éprouve une destruction complète.

8. *Oxydants et réducteurs.* — L'action des agents oxydants sur les corps gras neutres n'a été étudiée que vis-à-vis des composés formés par les acides gras fixes. Dans ce cas, on obtient les produits d'oxydation de ces acides, avec lesquels viennent se confondre les produits plus simples de l'oxydation de la glycérine, tels que les acides oxalique, formique, etc.

Quant aux autres métamorphoses des corps gras, et spécialement à l'action des agents réducteurs, elles se réduisent en principe à l'action des réactifs sur les deux générateurs des corps gras neutres.

CHAPITRE DIXIÈME

ÉTHERS DE LA GLYCÉRINE.

§ 1. — **Division.**

1. Nous allons exposer l'histoire des principaux éthers de la glycérine, savoir : les éthers formés par les acides minéraux; les éthers formés par les acides organiques; les éthers formés par les alcools; nous terminerons par quelques généralités sur les huiles et autres corps gras naturels.

2. Les *combinaisons de la glycérine avec les acides minéraux* comprennent les chlorhydrines, bromhydrines, iodhydrines, sulfhydrines, nitrines et les acides glycérisulfuriques, glycériphosphoriques, etc. Signalons les principales.

§ 2. — **Chlorhydrines.**

Il existe 5 composés formés par l'union d'un équivalent de glycérine avec l'acide chlorhydrique, savoir :

I. — *Monochlorhydrine :* $C^6H^7ClO^4$ ou $C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(HCl)$.

1. On la prépare en saturant de gaz chlorhydrique la glycérine légèrement chauffée. On maintient la dissolution à 100° pendant trente-six heures. On sature alors l'excès d'acide par le carbonate de potasse; on agite la masse avec de l'éther, qui dissout la chlorhydrine. On évapore l'éther et on distille le résidu, en recueillant ce qui passe de 215 à 240°. On redistille à 227°.

2. La monochlorhydrine est une huile neutre, d'une odeur fraîche et éthérée, d'un goût sucré, puis piquant, miscible à l'eau, à l'alcool et à l'éther. Sa densité est 1,31; elle bout à 227°. Elle ne précipite pas le nitrate d'argent, du moins immédiatement.

3. L'oxyde de plomb et l'eau la saponifient lentement à 100°, avec reproduction de glycérine.

4. L'ammoniaque la change en *glycérammine* :

$$C^6H^7ClO^4 + AzH^3 = C^6H^9AzO^4,HCl.$$

5. L'amalgame de sodium, en présence de l'eau, produit du *propylglycol* :

$$C^6H^7ClO^4 + H^2 = C^6H^8O^4 + HCl.$$

II. — *Dichlorhydrine*, $C^6H^6Cl^2O^2$ ou $C^6H^2(H^2O^2)(HCl)(HCl)$.

1. Ce corps s'obtient en traitant la glycérine par le perchlorure de phosphore. On réussit mieux en saturant de gaz chlorhydrique la glycérine mêlée avec son volume d'acide acétique cristallisable ; à la fin de l'opération, on chauffe le mélange pendant quelque temps. On distille ; on recueille ce qui passe entre 160 et 180° : c'est la dichlorhydrine presque pure. On achève de la purifier, en l'agitant avec une solution alcaline, et en la séchant sur du chlorure de calcium ; enfin on la redistille à 178°.

2. La dichlorhydrine est une huile neutre, d'une odeur douce et éthérée ; elle se mêle avec l'éther. Elle dissout près du dixième de son volume d'eau et elle se dissout dans cinquante volumes de ce même liquide. Sa densité est 1,37 ; elle bout à 178°.

3. La potasse la décompose en formant d'abord de l'*épichlorhydrine* :

$$C^6H^2(H^2O^2)(HCl)(HCl) + KO,HO = C^6H^2(H^2O^2)(HCl)(—) + KCl + H^2O^2 ;$$

Puis elle forme de la glycérine, par une action plus complète.

III. — *Trichlorhydrine* : $C^6H^5Cl^3 = C^6H^2(HCl)(HCl)(HCl)$.

1. On la prépare en traitant la dichlorhydrine par le perchlorure de phosphore :

$$C^6H^6Cl^2O^2 + PCl^5 = C^6H^5Cl^3 + PCl^3O^2 + HCl.$$

On distille le mélange de ces deux corps ; on agite le produit distillé d'abord avec de l'eau pure, puis avec une solution alcaline étendue. On le dessèche sur du chlorure de calcium et on le redistille vers 155°.

2. La trichlorhydrine est un liquide neutre, très-stable, doué d'une odeur analogue au chloroforme. Elle bout à 155°.

3. Chauffée avec l'eau vers 160 à 170°, pendant trente à quarante heures, elle reproduit la glycérine et l'acide chlorhydrique.

4. La potasse la transforme, par distillation, en *épidichlorhydrine :*

$$C^6H^5Cl^3 + (KO,HO) = C^6H^4Cl^2 + KCl + H^2O^2.$$

5. L'alcoolate de soude et la trichlorhydrine donnent naissance à la *triéthytine :*

$$C^6H^2(HCl)^3 + 3C^4H^5NaO^2 = C^6H^2(C^4H^6O^2)^3 + 3NaCl.$$

6. La trichlorhydrine et le cyanure de potassium engendrent la *tricyanhydrine*, $C^6H^2(C^2HAz)^3$, décomposable par les alcalis avec formation d'*acide carballylique,* tribasique, $C^6H^2(C^2H^2O^4)^3$ ou $C^{12}H^8O^{12}$ (V. p. 193).

7. Venons aux actions réductrices.

Traitée par l'acide iodhydrique à 280°, la trichlorhydrine échange tout son chlore contre de l'hydrogène, avec formation d'*hydrure de propylène :*

$$C^6H^5Cl^3 + 3H^2 = C^6H^8 + 3HCl.$$

Opère-t-on avec l'iodure de potassium, le cuivre et l'eau, la réduction s'arrête au *propylène :*

$$C^6H^5Cl^3 + 2H^2 = C^6H^6 + 3HCl.$$

Enfin on peut éliminer le chlore sans substitution, au moyen du sodium, ce qui fournit l'*allyle :*

$$2C^6H^5Cl^3 + 3Na^2 = C^{12}H^{10} + 6NaCl.$$

IV. — *Épichlorhydrine :* $C^6H^5ClO^2 = C^6H^2(H^2O^2)(HCl)(—)$.

1. Ce corps se prépare en chauffant doucement la dichlorhydrine avec une solution concentrée de potasse. On rectifie et l'on isole le produit, qui bout vers 120°.

L'épichlorhydrine est un liquide mobile, éthéré, d'une densité égale à 1,194 à 11°; elle bout à 119°. Elle est insoluble dans l'eau, mais miscible avec l'alcool et l'éther.

2. La potasse la transforme lentement à 100° en glycérine et chlorure de potassium.

L'épichlorhydrine offre les propriétés d'un composé incomplet. A ce titre, elle s'unit à l'eau, pour former la monochlorhydrine :

$$C^6H^2(H^2O^2)(HCl)(—) + H^2O^2 = C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(HCl);$$

A l'acide chlorhydrique, pour former la dichlorhydrine :

$$C^6H^2(H^2O^2)(HCl)(—) + HCl = C^6H^2(H^2O^2)(HCl)(HCl);$$

A l'acide acétique pour former l'acétochlorhydrine ;
A l'acide amylique pour former l'amylchlorhydrine, etc.

V. — *Épidichlorhydrine*, $C^6H^4Cl^2$ ou $C^6H^2(HCl)(HCl)(-)$.

1. Ce corps se prépare par l'action de la potasse sur la trichlorhydrine.
2. Il est neutre, liquide, insoluble dans l'eau. Il bout à 102°.
3. En tant que composé incomplet, il se combine :

Avec l'acide chlorhydrique à 100°, en reproduisant la trichlorhydrine : $C^6H^2(HCl)(HCl)(HCl)$;

Avec le chlore à froid, en formant un chlorure : $C^6H^2(HCl)(HCl)(Cl^2)$;

Avec le brome, en formant un bromure : $C^6H^2(HCl)(HCl)(Br^2)$, etc.

L'épichlorhydrine et l'épidichlorhydrine peuvent être regardées comme les éthers d'un *glycéride*, $C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(—)$, jouant le rôle d'alcool diatomique, mais inconnu jusqu'à présent.

§ 5. — **Bromhydrines.**

Les bromhydrines correspondent terme pour terme avec les chlorhydrines. On les prépare au moyen des bromures de phosphore, et par des distillations fractionnées, qui doivent être opérées dans le vide pour les produits les moins volatils. On obtient ainsi les corps suivants :

I. *Monobromhydrine*, $C^6H^7BrO^4$. Liquide neutre qui distille dans le vide vers 180°, sous une pression de 0m,01 à 0,02.

II. *Dibromhydrine*, $C^6H^6Br^2O^2$. Liquide neutre ; bout à 219°. Sa densité est 2,11 à 18°.

III. *Tribromhydrine*, $C^6H^5Br^3$. Liquide pesant, altérable par l'eau; bout entre 175° et 180°.

Il existe un corps isomère, capable comme le précédent de reproduire la glycérine et qui se prépare en attaquant l'éther allyliodhydrique par le brome :

$$C^6H^5I + Br^3 = C^6H^5Br^3 + I.$$

L'*isotribromhydrine* est plus stable que la tribromhydrine. Elle bout à 218° et cristallise à la température ordinaire.

Le sodium la change en allyle, l'acide iodhydrique en hydrure de propylène, etc.

IV. *Epibromhydrine*, $C^6H^5BrO^2$. Bout à 138°. Sa densité est 1,615 à 14°.

V. *Epidibromhydrine*, $C^6H^4Br^2$.

§ 4. — Glycérides dérivés de deux hydracides.

Les acides chlorhydrique et bromhydrique peuvent s'unir simultanément avec la glycérine. De là résultent les corps suivants :

I. *Chlorhydrobromhydrine*, $C^6H^2(H^2O^2)(HCl)(HBr)$, obtenue au moyen de l'épichlorhydrine et de l'acide bromhydrique.

II. *Bromhydrodichlorhydrine*, $C^6H^2(HBr)(HCl)(HCl)$, obtenue au moyen de la dichlorhydrine et du perbromure de phosphore. Bout vers 176°.

III. *Chlorhydrodibromhydrine*, $C^6H^2(HCl)(HBr)(HBr)$, obtenue au moyen de la dibromhydrine et du perchlorure de phosphore. Bout vers 200°.

IV. *Epichlorhydrobromhydrine*, $C^6H^2(HBr)(HCl)(—)$.

§ 5. — Nitrines.

1. Signalons seulement la *trinitrine*, ou nitroglycérine, devenue célèbre par son emploi à la place de la poudre de mines, par les effets de dislocation extraordinaires et aussi les terribles accidents qu'elle a déterminés :

Trinitrine. . . . . $C^6H^2(AzHO^6)(AzHO^6)(AzHO^6)$.

On la prépare en faisant tomber goutte à goutte de la glycérine sirupeuse dans 5 à 6 parties d' un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique à volumes égaux. On agite continuellement, à l'aide d'un courant d'air injecté dans le liquide, et on refroidit de façon à éviter que la température du mélange dépasse 25 degrés, même au point où tombe la glycérine. Au bout de quelque temps de contact, on verse le tout dans une grande quantité d'eau : la trinitrine se précipite, sous forme d'une huile pesante. On l'agite avec une solution alcaline étendue, puis on la sèche dans le vide.

2. C'est un corps huileux, doué d'une odeur faible, éthérée et aromatique, laquelle produit des maux de tête; il est presque inso-

luble dans l'eau, miscible avec l'alcool absolu et l'éther. Sa densité est 1,60.

La trinitrine se comporte comme une substance assez stable, toutes les fois qu'on ne la soumet pas à l'action de la chaleur ou des chocs mécaniques.

3. Traitée par la potasse, elle ne se décompose que lentement à froid; mais à chaud elle fixe les éléments de l'eau et régénère l'acide nitrique et la glycérine.

Elle peut être abandonnée au contact de l'eau pendant plusieurs années, sans éprouver une décomposition complète.

4. Sous l'influence d'un choc, ou d'une brusque élévation de température, la trinitrine détone avec une extrême violence. La chute à terre d'un flacon ou d'une tourie renfermant la nitroglicérine suffit pour en déterminer l'explosion.

De tous les corps ou mélanges connus, c'est celui qui fournit le plus grand volume gazeux, lors de son explosion. En effet, la trinitrine renferme une quantité d'oxygène supérieure à celle qui est nécessaire pour la changer complètement en eau, acide carbonique et azote purs :

$$C^6H^2(AzHO^6)(AzHO^6)(AzHO^6) = 3C^2O^4 + 5HO + 3Az + O,$$

relation qui n'existe pour presque aucun autre corps.

5. L'industrie à utilisé les propriétés explosives de la trinitrine dans les travaux des mines; son emploi est surtout avantageux parce que cette substance peut être introduite très-facilement dans les cavités des rochers, en raison de son état liquide. Elle fait explosion sous l'eau; et produit, même sans bourrage, des effets très-puissants. Mais le transport de ce liquide explosif a donné lieu plusieurs fois à d'effroyables accidents, à cause de sa grande sensibilité aux chocs.

6. Aussi a-t-on cherché à atténuer cette sensibilité, en mélangeant la nitroglycérine avec des matières poreuses inertes, et spécialement avec certaines variétés de silice ou d'alumine qui en absorbent de très-grandes quantités, sans que la masse cesse d'être divisée et pulvérulente. Ce mélange constitue la *dynamite*, laquelle renferme en général les deux tiers de son poids de nitroglycérine. La dynamite peut-être enflammée, ou choquée modérément, sans danger. Elle ne détone que par l'explosion brusque d'une amorce fortement chargée de fulminate de mercure.

§ 6. — Acide glycérisulfurique : $C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(S^2H^2O^8)$.

1. On mélange 1 partie de glycérine avec 2 parties d'acide sulfurique concentré ; au bout de quelque temps, on étend d'eau le mélange refroidi, et on le sature par du carbonate de chaux. On filtre, on concentre la liqueur en consistance de sirop : le *glycérisulfate de chaux* cristallise : $C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(S^2HCaO^8)$.

Précipité exactement par l'acide oxalique, il fournit l'acide glycérisulfurique. Les sels d'argent et de plomb sont solubles dans l'eau.

2. Les alcalis, l'eau même, décomposent les glycérisulfates, avec formation d'acide sulfurique et de glycérine.

§ 7. — Acide glycériphosphorique : $C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)PH^3O^8$.

1. Cet acide est bibasique.

Pour l'obtenir, on mélange la glycérine avec l'acide phosphorique solide (anhydre ou vitreux), ce qui détermine un dégagement de chaleur considérable. On étend d'eau le mélange, on le sature par du carbonate de baryte, et l'on termine la neutralisation avec l'eau de baryte. On obtient un précipité de phosphate de baryte et une liqueur renfermant le glycériphosphate et l'excès de glycérine. On précipite le premier sel par l'alcool.

Le glycériphosphate de baryte, redissous dans l'eau et précipité exactement par l'acide sulfurique, produit l'acide glycériphosphorique.

2. Les glycériphosphates sont solubles dans l'eau et à peu près insolubles dans l'alcool. Ils peuvent être séchés à 150° sans se décomposer.

Le sel de baryte renferme. . $PO^5,C^6H^7O^5,2BaO$ ou $C^6H^2(H^2O^2)H^2O^2(PHBa^2O^8)$,
Le sel calcaire renferme. . . $PO^5,C^6H^7O^5,2CaO$ ou $C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(PHCa^2O^8)$.

3. *Acide oléinophosphorique.* On peut rattacher à l'acide phosphorique l'*acide oléinophosphorique*, ou plutôt *oléinomargarinophosphorique*, acide complexe qui résulte d'un premier dédoublement de la *lécithine*, l'un des principes immédiats constitutifs de la matière nerveuse et de la matière grasse des œufs. Cet acide fournit, suivant les cas, tantôt les acides oléique, margarique, phosphorique et la gly-

cérine; tantôt le dioléine, la dimargarine, l'acide phosphorique; tantôt enfin, les acides gras, la glycérine et l'acide glycériphosphorique. On peut le représenter par la formule suivante :

$$\left.\begin{matrix} C^6H^2(C^{36}H^{34}O^4)\,(C^{36}H^{34}O^4) \\ C^6H^2(C^{32}H^{32}O^4)\,(C^{32}H^{32}O^4) \end{matrix}\right\} (PH^3O^8).$$

§ 8. — **Acétines.**

L'acide acétique forme, avec la glycérine, trois combinaisons neutres, la monacétine, la diacétine et la triacétine.

I. — *Monacétine*, $C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(C^4H^4O^4)$.

1. *Préparation.* — La monacétine s'obtient en chauffant à 100°, pendant cent quatorze heures, un mélange à volumes égaux de glycérine et d'acide acétique cristallisable. Il s'en produit des quantités considérables, dès la température ordinaire, après six mois de contact.

Après réaction, on sature le mélange avec une solution de carbonate de potasse : on change ainsi l'acide acétique libre en acétate de potasse. On ajoute un fragment de potasse caustique, pour compléter la saturation; puis, sans attendre trop longtemps, on agite le tout avec son volume d'éther. On décante ce menstrue, on le fait digérer sur du noir animal; on filtre, on évapore au bain-marie et l'on dessèche le produit dans le vide, sur un bain de sable légèrement chauffé.

2. La monacétine est un liquide neutre, doué d'un odeur légèrement éthérée; elle se mêle avec l'éther. La densité de la monacétine est égale à 1,20. Elle forme avec un 1|2 volume d'eau un mélange limpide, qui se trouble par l'addition de 2 nouveaux volumes d'eau; cependant l'acétine ne se sépare pas. Malgré l'addition d'une grande quantité d'eau, l'émulsion demeure opaline.

3. Traitée par l'alcool et l'acide chlorhydrique, la monacétine fournit de la glycérine et de l'éther acétique.

II. — *Diacétine*, $C^6H^2(H^2O^2)(C^4H^4O^4)(C^4H^4O^4)$.

1. La diacétine s'obtient en chauffant l'acide acétique cristallisable en excès avec la glycérine à 200 ou à 275°, pendant quelques heures.

On purifie la diacétine comme la monacétine; on termine en distillant le produit.

2. La diacétine est un liquide neutre, incolore, odorant, doué d'une saveur piquante. Elle est miscible avec l'éther, soluble dans la benzine, peu ou point soluble dans le sulfure de carbone.

La diacétine distillée possède, à 16°,5, une densité égale à 1,184. Soumise à l'action ménagée de la chaleur, la diacétine bout et distille à 280°, sans altération. Refroidie à — 40°, elle prend une consistance pareille à celle de l'huile d'olive sur le point de se figer.

La diacétine forme, avec 1 volume d'eau, un mélange limpide : 2 nouveaux volumes d'eau déterminent un louche ; 3 volumes d'eau rendent la liqueur très-opaline ; 200 volumes produisent une solution ou émulsion transparente.

3. Traitée par la baryte hydratée, la diacétine se décompose en glycérine et acétate de baryte :

$$\underset{\text{Diacétine.}}{C^6H^2(H^2O^2)(C^4H^4O^4)(C^4H^4O^4)} + 2(BaHO^2) = \underset{\text{Glycérine}}{C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(H^2O^2)} + \underset{\text{Acétate.}}{2C^4H^3BaO^4}.$$

4. La diacétine, de même que l'éther acétique, devient légèrement acide au contact de l'atmosphère. Ce phénomène coïncide avec l'oxydation de l'acétine : en deux mois et demi, et dans l'obscurité, elle absorbe 1 pour 100 d'oxygène. En présence du laiton, le mélange absorbe 5 pour 100 d'oxygène dans le même laps de temps.

III. — *Triacétine* : $C^6H^2(C^4H^4O^4)^3$ ou $C^{18}H^{14}O^{12}$.

1. La triacétine s'obtient en chauffant la diacétine à 250°, pendant quatre heures, avec quinze ou vingt fois son poids d'acide acétique cristallisable. On la purifie comme la monoacétine.

2. C'est un liquide neutre, odorant, d'une saveur piquante et légèrement amère, volatil sans résidu, insoluble dans l'eau, et ne se mêlant pas à ce liquide, fort soluble dans l'alcool dilué.

La densité de la triacétine est égale à 1,174 à 8°.

3. Traitée à froid par l'alcool et l'acide chlorhydrique, la triacétine se change en éther acétique et en glycérine.

Traitée par la baryte, elle fournit de la glycérine et de l'acétate de baryte.

4. L'huile de fusain (*Evonymus europæus*) renferme une quantité notable d'acétine.

Signalons maintenant les composés formés par l'acide acétique et l'acide chlorhydrique unis simultanément à la glycérine.

IV. — *Acétodichlorhydrine :* $C^6H^2(HCl)(HCl)(C^4H^4O^4)$ ou $C^{10}H^8Cl^2O^4$.

1. C'est le produit principal de la réaction du chlorure acétique sur la glycérine. La réaction est immédiate et extrêmement violente, alors même que l'on opère à froid. Voici comment on l'effectue.

Dans une cornue tubulée et entourée d'eau froide, on verse 250 gr. de glycérine, puis on ajoute, par petites parties, du chlorure acétique, jusqu'à ce qu'une nouvelle addition ne donne plus lieu à un dégagement de chaleur ; ceci exige l'emploi d'une très-grande quantité de chlorure acétique. La réaction terminée, on distille et l'on recueille séparément ce qui passe depuis 180° jusqu'à 260° environ.

On agite le liquide distillé avec de l'eau, puis avec une solution alcaline. On le fait digérer pendant l'espace d'un jour sur un mélange de chlorure de calcium et de chaux vive, ou même de potasse en morceaux, enfin on le distille. Les premières portions, les plus abondantes, renferment l'acétodichlorhydrine, volatile vers 205° et que l'on purifie par une série de distillations systématiques.

2. L'acétodichlorhydrine est une huile limpide, neutre, douée d'une odeur fraîche et éthérée qui rappelle celle de l'éther acétique ; elle est peu soluble dans l'eau. Elle bout et distille à 205°.

3. Traitée à 100° par une solution aqueuse de baryte, elle se décompose, avec régénération de glycérine et d'acides chlorhydrique et acétique. Mélangée à froid avec l'alcool absolu et l'acide chlorhydrique, elle forme, au bout de quelque temps, de l'éther acétique.

V. — *Acétochlorhydrine :* $C^6H^2(H^2O^2)(HCl)(C^4H^4O^4)$ ou $C^{10}H^9ClO^6$.

1. En même temps que l'acétodichlorhydrine, et comme produit secondaire, on obtient l'acétochlorhydrine.

2. C'est un composé neutre, liquide, incolore, doué d'une odeur analogue au précédent, mais plus faible. Il est volatil aux environs de 250°.

VI. — *Diacétochlorhydrine :* $C^6H^2(HCl)(C^4H^4O^4)(C^4H^4O^4)$.

1. Elle prend naissance lorsque l'on fait agir le chlorure acétique sur un mélange à volumes égaux de glycérine et d'acide acétique cristallisable. On distille le produit de la réaction et on recueille séparément les substances volatiles entre 230 et 260°; puis on les soumet à une série de rectifications fractionnées. On finit par isoler ainsi la diacétochlorhydrine.

2. C'est un composé neutre, liquide, doué d'une odeur faible. Il est volatil vers 245°.

VII. — *Acétochlorhydrobromhydrine :*

$C^{10}H^8ClBrO^4$ ou $C^6H^2(HCl)(HBr)(C^4H^4O^4)$.

Ce corps s'obtient en traitant la glycérine par un mélange à équivalents égaux de chlorure acétique et de bromure acétique ;

$$\underset{\text{Glycérine.}}{C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(H^2O^2)} + \underset{\text{Chlorure acétique.}}{C^4H^2O^2(HCl)} + \underset{\text{Bromure acétique.}}{C^4H^2O^2(HBr)}$$
$$= \underset{\text{Acétochlorhydrobromhydrine.}}{C^6H^2(HCl)(HBr)(C^4H^4O^4)} + \underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4} + H^2O^2.$$

On opère exactement comme dans la préparation de l'acétodichlorhydrine et l'on purifie de la même manière.

L'acétochlorhydrobromhydrine est neutre, limpide et incolore ; elle jaunit très-facilement sous l'influence de la lumière. Elle est douée d'une odeur faible, qui rappelle à la fois l'éther acétique et le bromure d'éthylène.

Ce corps bout vers 228° et distille sans décomposition sensible.

§ 9. — **Butyrines.**

L'acide butyrique forme avec la glycérine trois combinaisons neutres : la monobutyrine, la dibutyrine et la tributyrine.

Il parait encore donner naissance à une combinaison acide. Il existe en outre des butyrochlorhydrines, formées dans la réaction de l'acide chlorhydrique sur un mélange d'acide butyrique et de glycérine. Ces composés avaient été pris d'abord pour une véritable butyrine.

I. — *Monobutyrine* : $C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(C^8H^8O^4)$.

1. La monobutyrine s'obtient : En chauffant à 200°, pendant trois heures, l'acide butyrique, en présence d'un excès de glycérine. La température de 200° ne doit pas être dépassée. Le composé se forme dès la température ordinaire, mais très-lentement.

On purifie la monobutyrine, en suivant la même marche que pour la monacétine.

2. C'est un liquide neutre, huileux, odorant, d'une saveur aromatique et amère, mais sans arrière-goût désagréable. Pour peu qu'il ait le contact de l'air, il ne tarde pas à acquérir une réaction acide, d'ailleurs extrêmement faible.

La densité de la monobutyrine est égale à 1,088 à 17°.

Elle forme avec l'eau une émulsion stable dans des proportions quelconques.

II. — *Dibutyrine* : $C^6H^2(H^2O^2)(C^8H^8O^4)(C^8H^8O^4)$.

Ce corps se prépare comme la diacétine. C'est un liquide neutre, huileux, odorant. Sa densité est 1,081 à 17°. Soumise à l'action très-ménagée de la chaleur, elle distille vers 320°; toutefois elle fournit aisément de l'acroléïne dans cette opération. Elle dissout son volume d'eau; mais elle se sépare par l'addition d'un excès d'eau, puis s'émulsionne en présence d'un très-grand volume d'eau. Exposée à l'air, elle prend très-vite une réaction acide.

III. — *Tributyrine* : $C^6H^2(C^8H^8O^4)(C^8H^8O^4)(C^8H^8O^4)$.

1. La tributyrine s'obtient en chauffant à 240°, pendant quatre heures, la dibutyrine avec dix ou quinze fois son poids d'acide butyrique. On la purifie comme la monacétine.

2. C'est un liquide neutre, huileux, d'une odeur analogue à celles des autres butyrines, d'un goût piquant, puis amer. Il est fort soluble dans l'alcool et dans l'éther, mais insoluble dans l'eau; il est peu soluble dans l'alcool dilué froid.

La densité de la tributyrine est égale à 1,056 à 8°.

3. Traitée à froid par l'alcool et l'acide chlorhydrique, la tributyrine fournit de l'éther butyrique et de la glycérine.

Elle doit être regardée comme identique avec la butyrine naturelle, un des principes immédiats du beurre.

§ 10. — **Valérines.**

Bornons-nous à donner ici les formules des combinaisons formées par la glycérine et l'acide valérianique.

Monovalérine. . . . . $C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(C^{10}H^{10}O^4)$,

Liquide; densité à 16° : 1,100.

Divalérine. . . . . $C^6H^2(H^2O^2)(C^{10}H^{10}O^4)(C^{10}H^{10}O^4)$,

Liquide; densité à 16° : 1,059; se fige à —40°.

Trivalérine. . . . . $C^6H^2(C^{10}H^{10}O^4)(C^{10}H^{10}O^4)(C^{10}H^{10}O^4)$,

Ce corps est identique avec la phocénine ou valérine naturelle, principe immédiat contenu dans les huiles de dauphin.

§ 11. — **Benzoycines.**

I. — *Monobenzoycine :* $C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(C^{14}H^6O^4)$.

1. On la prépare et on la purifie comme la monacétine.

2. C'est une huile neutre, blonde, très-visqueuse, inoxydable à froid par l'oxygène libre, d'un goût amer et aromatique, douée, à chaud, d'une légère odeur balsamique, extrêmement soluble dans l'éther, dans la benzine et dans l'alcool, peu ou point soluble dans le sulfure de carbone.

La densité de la monobenzoycine est égale à 1,228 à 16°,5.

Refroidie à — 40°, elle forme une masse transparente presque solide, résineuse et susceptible de s'étirer en longs fils.

2. Soumise à l'action de la chaleur, elle commence à bouillir à 320° en se décomposant, et fournit de l'acroléine et de l'acide benzoïque en abondance.

Traitée par la potasse à chaud, la monobenzoïcine reproduit l'acide benzoïque.

Traitée par l'ammoniaque, elle se change en benzamide :

$$C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(C^{14}H^6O^4) + AzH^3 = C^{14}H^7AzO^2 + C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(H^2O^2).$$

Traitée par l'alcool, seul ou mêlé d'acide chlorhydrique, elle se change en glycérine et éther benzoïque.

Cette décomposition peut être renversée, en changeant les conditions de masse relative. Ainsi l'éther benzoïque chauffé à 100°, pendant cent deux heures, avec la glycérine, subit une double décomposition partielle, avec formation de benzoïcine.

II. — *Tribenzoycine :* $C^6H^2(C^{14}H^6O^4)(C^{14}H^6O^4)(C^{14}H^6O^4)$.

Belles aiguilles blanches, assez fusibles, grasses au toucher.

§ 12. — **Stéarines.**

L'acide stéarique forme avec la glycérine trois combinaisons neutres : la monostéarine, la distéarine et la tristéarine. Cette dernière est identique avec la stéarine naturelle.

I. — *Monostéarine :* $C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(C^{36}H^{36}O^4)$ ou $C^{42}H^{42}O^8$.

1. La monostéarine s'obtient en chauffant à 200° pendant trente-six heures, dans un tube fermé à la lampe, parties égales de glycérine et d'acide stéarique. Après refroidissement, on ouvre le tube et l'on sépare la couche solide qui surnage l'excès de glycérine. Cette couche solide renferme le composé neutre et l'excès d'acide gras non combiné.

On l'introduit dans un ballon ; on la fond, on y ajoute un peu d'éther, puis de la chaux éteinte, et l'on maintient le tout à 100° pendant un quart d'heure, L'excès d'acide stéarique s'unit complétement à la chaux dans ces conditions ; tandis que la stéarine est respectée. Cela fait, on épuise par l'éther bouillant, et l'on évapore ce dissolvant, ce qui fournit la monostéarine.

2. La monostéarine est une substance neutre vis-à-vis du tournesol dissous dans l'alcool bouillant. Elle est blanche, très-peu soluble dans l'éther froid, très-soluble dans l'éther bouillant; elle cristallise en très-petites aiguilles biréfringentes, lesquelles se groupent d'ordinaire en grains arrondis.

La monostéarine fond à 61° et se solidifie à 60°, en formant une masse dure et cassante, semblable à de la cire.

3. L'oxyde de plomb et les alcalis la saponifient à 100°.

Maintenue pendant cent six heures à 100° dans un tube scellé, avec le contact de l'acide chlorhydrique en solution aqueuse concentrée, la monostéarine se dédouble presque entièrement en glycérine et en acide stéarique.

L'acide acétique mêlé d'alcool ne décompose pas la monostéarine à 100°, même au bout de vingt-six heures de réaction; tandis qu'il fait éprouver aux margarines un dédoublement partiel.

II. — *Distéarine* : $C^6H^2(H^2O^2)(C^{36}H^{36}O^4)(C^{36}H^{36}O^4)$.

La distéarine s'obtient en chauffant l'acide stéarique avec la monostéarine ou la tristéarine avec la glycérine. On la purifie en la traitant par la chaux éteinte et l'éther, puis on la fait recristalliser à plusieurs reprises dans ce menstrue. C'est un corps blanc, cristallisé en aiguilles microscopiques. Elle fond à 58° et se solidifie à 55°.

III. — *Tristéarine*: $C^6H^2(C^{36}H^{36}O^4)(C^{36}H^{36}O^4)(C^{36}H^{36}O^4)$ ou $C^{114}H^{110}O^{12}$.

1. La tristéarine s'obtient en chauffant la monostéarine à 270° pen-

dant trois heures, dans un tube scellé, avec quinze ou vingt fois son poids d'acide stéarique. La combinaison ne se produit pas par simple fusion ; elle exige le concours du temps. Ce corps, purifié par la chaux et l'éther, comme les autres stéarines, est neutre et semblable à la stéarine naturelle.

2. La tristéarine fond à 71° et se solidifie à 55°. Elle est peu soluble dans l'éther, même bouillant, et moins encore dans l'alcool.

Ce corps est identique avec la stéarine naturelle. Le suif et la graisse de mouton en renferment des quantités notables. Pour l'extraire du suif, on fond celui-ci dans une capsule, on le passe à travers un linge, pour séparer les membranes, et on le mélange avec son volume d'éther. On chauffe au bain-marie, le suif se dissout. Par refroidissement, la liqueur se prend en masse. On l'exprime sur un linge, d'abord doucement, puis en soumettant le produit à la presse. On redissout la partie solide dans l'éther bouillant, on laisse refroidir et l'on comprime de nouveau. On répète ces traitements, jusqu'à ce que le point de fusion du produit ne varie plus. Mais en opérant ainsi, même au bout de 32 cristallisations, on ne réussit jamais à obtenir la stéarine naturelle dans un état de pureté absolue : car l'acide gras fourni par la saponification du produit fond tout au plus à 66°, au lieu de 70°, température de fusion de l'acide stéarique.

§ 15. — Margarines ou palmitines.

1. L'acide margarique, autrement dit palmitique, forme avec la glycérine trois composés neutres, correspondant aux stéarines :

La monomargarine. . . . . $C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(C^{32}H^{32}O^4)$,

fond à 58° et se solidifie à 45°.

La dimargarine. . . . . $C^6H^2(H^2O^2)(C^{32}H^{32}O^4)(C^{32}H^{32}O^4)$,

fond à 59° et se solidifie à 51°.

La trimargarine. . . . . $C^6H^2(C^{32}H^{32}O^4)(C^{32}H^{32}O^4)(C^{32}H^{32}O^4)$,

fond à 61° et se solidifie à 46°.

La préparation et les propriétés générales de ces corps sont exactement les mêmes que celles des stéarines.

2. La trimargarine ou tripalmitine se trouve contenue dans la plu-

part des graisses ou des huiles. Elle peut être extraite de l'huile de palmes, en exprimant cette huile, en la traitant à plusieurs reprises par l'alcool bouillant, puis en faisant cristalliser à plusieurs reprises dans l'éther la partie insoluble dans l'alcool.

On peut aussi l'extraire de la graisse humaine ; mais elle est alors plus difficile à purifier.

Ce corps est un peu plus soluble dans les dissolvants que la tristéarine : toutefois il est médiocrement soluble dans l'éther, même bouillant.

Certaines cires végétales paraissent renfermer de la dipalmitine.

3. La *trimyristine*, $C^6H^2(C^{28}H^{28}O^4)^3$, fusible à 31°, peut être extraite du beurre de muscade par le procédé ci-dessus.

4. La *trilaurine*, $C^6H^2(C^{24}H^{24}O^4)^3$, solidifiable à 23°, se retire des baies de laurier et des fèves de pichurim.

5. La *triarachine*, $C^6H^2(C^{40}H^{40}O^4)^3$, moins fusible que la stéarine, existe dans l'huile d'arachide et même dans le beurre.

§ 14. — Oléines.

L'acide oléique forme avec la glycérine trois combinaisons neutres.

I. — *Monoléine :* $C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(C^{36}H^{34}O^4)$.

1. La monoléine s'obtient en chauffant à 200°, pendant dix-huit heures, dans un tube scellé, un mélange d'acide oléique pur et de glycérine en excès. Le tube doit être rempli au préalable d'acide carbonique, pour prévenir l'action de l'oxygène sur l'acide oléique et sur l'oléine. On purifie le corps neutre comme précédemment, mais en évitant le contact de l'air.

2. On obtient ainsi un liquide neutre, huileux, jaunâtre, inodore, d'un goût presque nul, d'une densité égale à 0,947 à 21°. La monoléine se fige lentement entre 15 et 20°, en produisant une masse molle, mêlée de grains cristallins. Une fois fondue, si on la refroidit brusquement jusque vers zéro, elle se solidifie; mais elle fond de nouveau, avant que la température soit remontée jusqu'à 10°. A la suite d'un repos prolongé à cette dernière température, elle cristallise spontanément et reprend dès lors son point de fusion normal.

3. Soumise à l'action de la chaleur, elle peut distiller dans le vide barométrique. Chauffée à l'air libre, elle se décompose avec production d'acroléine.

II. — *Dioléine* : $C^6H^2(H^2O^2)(C^{36}H^{34}O^4)^2$.

La dioléine s'obtient en chauffant la monoléine pendant quelques heures à 250°, avec cinq à six fois son poids d'acide oléique ; ou bien encore en faisant réagir à 200° la glycérine sur l'oléine naturelle. C'est un liquide neutre. Sa densité à 21° est 0,921. Elle cristallise entre 10 et 15°.

III. — *Trioléine* : $C^6H^2(C^{36}H^{34}O^4)^3$ ou $C^{114}H^{104}O^{12}$.

1. Ce corps se prépare comme la tristéarine. Après réaction à 240° pendant quatre heures, on extrait la matière neutre par la chaux et l'éther ; on traite la dissolution éthérée par le noir animal, on la concentre et on la mêle avec huit ou dix fois son volume d'alcool ordinaire : la trioléine se précipite. On la recueille sur un filtre, et on la dessèche dans le vide.

2. La trioléine est neutre ; elle demeure liquide à 10° et même au-dessous. Elle est inodore, insipide. Sa densité est 0,92 à 0° et 0,85 à 100°. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, miscible avec l'éther et le sulfure de carbone.

3. Chauffée à feu nu, elle se détruit avec production d'acroléine, d'acides gras volatils, d'acide sébacique et de carbures gazeux. 1 gramme de trioléine dégage en brûlant 9,862 calories, soit pour 1 équivalent : 8,718,000.

4. On désigne sous le nom d'*oléine naturelle* la partie liquide de l'huile d'olive, séparée par la compression et les dissolvants. C'est évidemment un produit impur.

L'oléide exposée à l'air s'oxyde peu à peu ; elle devient acide et prend une odeur rance. En même temps elle acquiert des propriétés oxydantes, analogues à celles de l'essence de térébenthine (p. 133). L'absorption de l'oxygène, lente au début, s'accélère peu à peu et donne lieu à l'acide carbonique et à divers produits. Ces phénomènes sont dus à l'acide oléique : car l'acide isolé les manifeste d'une manière plus marquée que l'oléine elle-même. — Les huiles qui renferment de l'oléine les présentent à un haut degré.

5. *Élaïdine*. — L'oléine mise en contact avec l'acide hyponitrique, ou avec le nitrate acide de mercure, se change en un composé isomérique, l'*élaïdine*, substance cristalline fusible à 32° et moins soluble dans les dissolvants que l'oléine. L'élaïdine est un dérivé de l'*acide élaïdique*, acide cristallisé, isomérique avec l'acide oléique.

6. L'acide nitrique concentré attaque violemment l'oléine. L'acide

étendu et bouillant l'oxyde, en formant les acides monobasiques et volatils, $C^{2n}H^{2n}O^4$, et les acides fixes et bibasiques $C^{2n}H^{2n-2}O^8$. Ces phénomènes sont dus à l'oxydation de l'acide oléique. Ils se retrouvent dans l'oxydation des autres corps gras, neutres ou acides.

§ 15. — Huiles et corps gras naturels.

1. *États.* — Les corps gras naturels, désignés suivant leur consistance et leur origine sous le nom d'*huiles*, de *beurres*, de *graisses*, sont, en général, formés par le mélange des corps gras neutres que nous venons d'énumérer, associés avec quelques autres analogues. Il s'y rencontre aussi des corps gras neutres formés par l'association des acides gras fondamentaux, pris deux à deux et trois à trois, conformément aux lois de la théorie générale des alcools triatomiques. Ainsi s'explique l'immense variété des corps gras naturels. On croit utile de donner ici un bref résumé des propriétés des huiles les plus importantes.

2. *Extraction.* — Les huiles végétales sont extraites par expression des graines ou des fruits charnus qui les renferment. On opère d'abord à froid, ce qui fournit l'huile la plus pure; puis on exprime la matière entre des plaques chaudes. Enfin on les fait bouillir avec de l'eau chaude.

Les graisses animales sont séparées par voie de fusion du tissu cellulaire qui les renferme; parfois on facilite cette séparation en les chauffant avec de l'eau aiguisée d'acide sulfurique, lequel désagrége les membranes. Dans les laboratoires on extrait les corps gras au moyen de l'éther ou du sulfure de carbone, que l'on chasse ensuite par distillation. Les huiles destinées à l'éclairage doivent être clarifiées, en les battant avec 2 ou 3 centièmes d'acide sulfurique concentré, et en y dirigeant un courant de vapeur d'eau. L'acide carbonise les matières mucilagineuses demeurées en suspension; par le repos elles se rassemblent avec l'acide et l'eau à la partie inférieure.

3. *Réactions.* — L'action de la chaleur sur les corps gras, celle des alcalis, celle des acides ont été signalées précédemment (p. 269); on ne juge pas utile d'y revenir. On parlera des savons dans une autre partie, à l'occasion des acides gras. Mais il est nécessaire de dire quelques mots de l'action de l'air sur les huiles.

Les huiles grasses exposées à l'air, s'altèrent peu à peu en absorbant l'oxygène : les caractères de cette réaction sont bien différents suivant la nature des huiles. Tantôt les huiles s'épaississent et se changent peu à peu en une masse transparente, jaune, un peu élas-

tique, ayant l'apparence d'un vernis. Ce sont les *huiles siccatives :* leur altération est accélérée par la présence de l'oxyde de plomb et des divers oxydes métalliques. Elle est due à l'existence d'une oléine spéciale, correspondant à l'acide *linoléique* et encore mal connue. Telles sont les huiles de lin, de noix, de chènevis, d'œillette, de ricin.

Au contraire, *les huiles grasses* ou non siccatives demeurent liquides en s'oxydant : elles rancissent et dégagent de l'acide carbonique et divers acides gras odorants. Telles sont les huiles d'olives, d'amandes douces, de faînes, de navette, de noisette.

4. *Liste des huiles les plus répandues.* — Quelques mots maintenant sur les huiles les plus répandues.

Huile d'amandes douces : Extraite de la semence de l'*amygdalus vulgaris*, var. *dulcis ;* très-fluide, inodore, insipide ; — densité à 15° : 0,918 ; se fige à — 25°.

Huile d'arachide : Extraite des semences de l'*arachis hypogœa;* contient les glycérides de l'acide arachique, $C^{40}H^{40}O^{4}$, et de l'acide hypogéique, $C^{32}H^{30}O^{4}$; se solidifie à —3°.

Huile de colza : Graines du *brassica napellus;* densité 0,913 à 15°.

Huile de lin : Graines du lin (*linum usitatissimum*); densité 0,939 à 12°; se concrète à — 16°; rancit aisément, lorsqu'elle a été exprimée à chaud. Elle se dissout dans 40 parties d'alcool froid; 5 parties d'alcool bouillant; 6 parties d'éther. C'est le type des huiles siccatives.

Huile de navette : Semences du *brassica campestris oleifera;* densité 0,914 à 15°, se solidifie à — 6°.

Huile d'œillette : Graines du pavot (*papaver somniferum*); densité 0,925 à 15° ; se solidifie à — 18°; se dissout dans 25 parties d'alcool froid et 6 parties d'alcool bouillant.

Huile d'olives; densité 0,919 à 12° et 0,911 à 25°; se fige un peu au-dessous de 0°.

Huile de palme : Fruits du *cocos butyracea ;* solide; fond à 27°.

Huile de ricin : Semences du *ricinus communis;* blanche, épaisse et visqueuse ; densité 0,926 à 12°. Elle se dissout aisément dans son volume d'alcool absolu. Elle renferme des acides spéciaux, tels que l'acide ricinolique, $C^{36}H^{34}O^{6}$. Distillée, elle fournit de l'aldéhyde œnanthylique et des acides gras. Chauffée avec de la potasse, elle se décompose en alcool caprylique et acide sébacique (p. 224).

§ 16. — Combinaisons de la glycérine avec les alcools.

Voici les types des combinaisons entre la glycérine et les alcools monoatomiques :

Monoéthyline.	$C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(C^4H^6O^2)$.
Diéthyline.	$C^6H^2(H^2O^2)(C^4H^6O^2)(C^4H^6O^2)$,
Triéthyline.	$C^6H^2(C^4H^6O^2)(C^4H^6O^2)(C^4H^6O^2)$.

Il existe aussi des combinaisons mixtes, dérivées à la fois d'un acide et d'un alcool.

I. — *Diéthyline* : $C^6H^2(H^2O^2)(C^4H^6O^2)(C^4H^6O^2)$.

1. La diéthyline se prépare en chauffant de la glycérine, de l'éther bromhydrique et de la potasse en excès, dans un tube scellé, à 100°, pendant quatre-vingts heures. Dans le tube, après la réaction, on trouve deux couches liquides. La couche inférieure renferme de la glycérine, demeurée libre, et du bromure de potassium, en partie cristallisé; la couche supérieure est un mélange d'éther bromhydrique non décomposé et de diéthyline. Si l'on distille cette dernière couche, l'éther bromhydrique se sépare à 40°, et la température s'élève presque aussitôt à 191°, point auquel elle se fixe.

2. On obtient ainsi une huile limpide et incolore, assez mobile, douée d'une odeur éthérée légère, avec une nuance poivrée.

La densité de la diéthyline est égale à 0,92. Elle bout à 191°. Refroidie à — 40°, sa fluidité n'est pas modifiée. Elle est peu ou point soluble dans l'eau.

3. Chauffée avec de la chaux pure dans un tube fermé par un bout, avec la précaution de faire retomber le liquide sur la chaux incandescente, elle dégage une forte odeur d'acroléine.

Distillée avec un mélange d'acides sulfurique et butyrique, la diéthyline produit de l'éther butyrique : il est probable que la glycérine passe en même temps à l'état d'acide glycérisulfurique.

II. — *Triéthyline* : $C^6H^2(C^4H^6O^2)(C^4H^6O^2)(C^4H^6O^2)$.

La triéthyline se prépare au moyen de la trichlorhydrine et de l'éthylate de soude :

$$\underbrace{C^6H^2(HCl)(HCl)(HCl)}_{\text{Trichlorhydrine.}} + \underbrace{3C^4H^5NaO^2}_{\text{Éthylate de soude.}}$$
$$= \underbrace{C^6H^2(C^4H^6O^2)(C^4H^6O^2)(C^4H^6O^2)}_{\text{Triéthyline.}} + 3NaCl.$$

C'est un liquide éthéré.

III. — *Triallyline :* $C^6H^2(C^6H^6O^2)(C^6H^6O^2)(C^6H^6O^2)$.

La triallyline se prépare en chauffant à 100°, dans des vases scellés, un mélange de potasse, de glycérine et d'éther allyliodhydrique.

C'est un liquide oléagineux, soluble dans l'éther, doué d'une odeur vireuse et désagréable, analogue à celle de certaines ombellifères. Il bout vers 232°.

CHAPITRE ONZIÈME

ALCOOLS DIATOMIQUES, TÈTRATOMIQUES, PENTATOMIQUES.

§ 1. — Méthodes de formation.

1. Les alcools diatomiques sont les seuls que l'on ait formés jusqu'ici avec certitude. On les dérive d'un carbure incomplet du premier ordre, tel que l'*éthylène*,

1° Par fixation de chlore ou d'iode, ce qui forme un éther d'hydracide :

$$C^4H^4 + I^2 = C^4H^2(HI)(HI),$$

transformable en éther diacétique par l'acétate d'argent :

$$C^4H^2(HI)^2 + 2C^4H^3AgO^4 = C^4H^2(C^4H^4O^4)^2 + 2AgI;$$

et ultérieurement en alcool diatomique (glycol):

$$C^4H^2(C^4H^4O^4)^2 + 2KHO^2 = C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2) + 2C^4H^3KO^4.$$

2° Par fixation d'acide hypochloreux, ce qui forme un éther monochlorhydrique :

$$C^4H^4 + HClO^2 = C^4H^2(HCl)(H^2O^2),$$

décomposable ultérieurement par les alcalis.

3° Par fixation d'acétide hypochloreux, ce qui forme un éther acétochlorhydrique :

$$C^4H^4 + C^4H^2O^2(HClO^2) = C^4H^2(HCl)(C^4H^4O^4).$$

2. On peut encore partir d'un carbure incomplet du deuxième ordre, tel que l'acétylène, sur lequel on fixe deux équivalents d'hydracide :

$$C^4H^2 + 2HI = C^4H^2(HI)(HI).$$

De même $C^{20}H^{16}$ fournit $C^{20}H^{16}(HCl)(HCl)$ et $C^{20}H^{16}(H^2O^2)(H^2O^2)$.

Cette méthode fournit les alcools d'hydratation, isomériques avec ceux qui dérivent des méthodes précédentes.

3. Enfin les aldéhydes diatomiques à quatre équivalents d'oxygène, traités par les agents réducteurs, se changent en alcools diatomiques. Ainsi l'aldéhyde salicylique, $C^{14}H^6O^4$, aldéhyde-phénol, fixe de l'hydrogène,

$$C^{14}H^6O^4 + H^2 = C^{14}H^8O^4$$

et se change en saligénine, alcool diatomique ou plutôt alcool-phénol.

§ 2. — Glycol : $C^4H^6O^4$ ou $C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2)$.

1. *Préparation.* — Le glycol se prépare comme il suit : on dissout dans l'alcool faible deux équivalents d'acétate de soude et un équivalent de bromure d'éthylène; on fait bouillir la liqueur, dans un ballon muni d'un condenseur ascendant, de façon à faire refluer les vapeurs d'alcool.

Le bromure d'éthylène se change en glycol monoacétique :

$$C^4H^2(HBr)(HBr) + 2C^4H^3KO^4 + H^2O^2 = C^4H^2(H^2O^2)(C^4H^4O^4) + C^4H^4O^4 + 2KBr.$$

Quand le dépôt de bromure de sodium qui se forme d'abord cesse d'augmenter, on décante la liqueur; on distille l'alcool au bain-marie, puis on distille le résidu au bain d'huile vers 250°. Ce qui passe au-dessus de 140° est formé principalement par du glycol monoacétique. On y ajoute de l'eau et de l'hydrate de baryte, en excès sensible, et on chauffe à 100° pendant quelques heures. Le glycol est mis en liberté :

$$C^4H^2(H^2O^2)(C^4H^4O^4) + BaHO^2 = C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2) + C^4H^3BaO^4.$$

On filtre la liqueur, on précipite la baryte en excès par l'acide carbonique, on filtre, on évapore au bain marie, sans pousser jusqu'à sec. L'acétate de baryte se dépose en grande partie; on verse le résidu dans l'alcool absolu, de façon à achever la précipitation de ce sel. On distille alors la solution alcoolique au bain-marie, pour chasser l'alcool; puis au bain d'huile, pour distiller le glycol.

On recueille ce qui passe au-dessus de 140° et on rectifie le produit : le glycol passe définitivement au-dessus de 190°.

2. *Propriétés.* — Le glycol est un liquide incolore, inodore, un peu visqueux, doué d'une saveur sucrée. Sa densité à 0° est 1,125.

Il bout à 197°5. Son indice de réfraction est égal à 1,431.

Il se mêle en toutes proportions avec l'eau et l'alcool. Il est à peine soluble dans l'éther. Il dissout la potasse, le sel marin, le bichlorure de mercure, mais non les sulfates.

3. *Réactions.* — *Chaleur.* — Le glycol dirigé dans un tube rouge se décompose à la façon de l'alcool ordinaire. Parmi les produits de sa destruction, on rencontre une certaine quantité d'acétylène :

$$\underset{\text{Glycol.}}{C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2)} = \underset{\text{Acétylène.}}{C^4H^2} + 2H^2O^2.$$

4. *Hydrogène.* — L'acide iodhydrique change d'abord le glycol en éther diiodhydrique, à froid :

$$C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2) + 2HI = C^4H^2(HI)(HI) + 2H^2O^2;$$

Puis en éther iodhydrique vers 200° :

$$C^4H^2(HI)(HI) + HI = C^4H^2(H^2)(HI) + I^2.$$

Enfin ce dernier corps devient de l'hydrure d'éthylène à 280° :

$$C^4H^2(H^2)(HI) + HI = C^4H^2(H^2)(H^2) + I^2.$$

Ces réactions sont les types généraux de l'action de l'hydrogène sur un alcool diatomique.

On peut aussi changer le glycol en alcool, en formant d'abord le glycol monochlorhydrique : $C^4H^2(H^2O^2)(HCl)$;

Puis en le traitant par l'amalgame de sodium en présence de l'eau :

$$C^4H^2(H^2O^2)(HCl) + H^2 = C^4H^2(H^2)(H^2O^2) + HCl.$$

5. *Oxygène.* — 1° L'oxygène de l'air n'altère pas le glycol ; mais en présence du noir de platine et de l'eau, le glycol s'oxyde rapidement et se change en *acide glycollique*, $C^4H^4O^6$:

$$C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2) + O^4 = C^4H^2(H^2O^2)(O^4) + H^2O^2.$$

L'acide glycollique est un acide-alcool, acide monobasique et alcool monoatomique.

2° Une oxydation plus énergique, telle que la réaction de l'acide nitrique, change le glycol en *acide oxalique* :

$$C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2) + 2O^4 = C^4H^2(O^4)(O^4).$$

L'hydrate de potasse en fusion produit le même résultat :

$$C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2) + 2KHO^2 = C^4K^2(O^4)(O^4) + 4H^2.$$

La théorie indique encore deux autres produits d'oxydation du glycol jouant le rôle d'aldéhyde, savoir :

3° L'*aldéhyde glycolique*, $C^4H^2(H^2O^2)(O^2)$, aldéhyde alcool ;

4° Et l'*aldéhyde oxalique*, $C^4H^2(O^2)O^2)$, aldéhyde diatomique.

Le premier n'a pas été obtenu au moyen du glycol ; mais on l'observe dans la réduction de l'acide oxalique par le zinc.

Le deuxième se forme par l'action lente de l'acide nitrique sur l'alcool ordinaire et est connu sous le nom de *glyoxal.*

5° Enfin la théorie signale un cinquième dérivé de l'oxydation normale du glycol, intermédiaire entre l'acide oxalique et un aldéhyde diatomique, c'est l'*acide oxyglycollique*, $C^4H^2(O^4)(O^2)$, aldéhyde acide monobasique.

Cet acide se forme dans la réaction lente de l'acide nitrique sur l'alcool ordinaire.

6. *Métaux.* — Le sodium se dissout dans le glycol en formant successivement deux composés, d'abord le glycol sodé, $C^4H^5NaO^4$, et, sous l'influence de la chaleur (180°), le glycol disodé, $C^4H^4Na^2O^4$.

§ 5. — Éthers du glycol.

Les acides se combinent directement au glycol pour former des éthers. Par exemple, un acide monobasique forme :

1° Des éthers monoacides;

Glycol monacétique : $C^4H^2(H^2O^2)C^4H^4O^4)$;

2° Des éthers diacides, dérivés d'un même acide ;

Glycol diacétique : $C^4H^2(C^4H^4O^4)(C^4H^4O^4)$;

3° Des éthers dérivés de deux acides distincts :

Glycol acétochlorhydrique : $C^4H^2(C^4H^4O^4)(HCl)$.

4° Il doit exister en outre des éthers dérivés par déshydratation des éthers normaux de la 1re série, tels que : $C^4H^2(—)(C^4H^4O^4)$.

Décrivons les plus importants des éthers glycoliques.

I. — Ethers chlorhydriques.

1. *Glycol monochlorhydrique :* $C^4H^2(H^2O^2)(HCl)$.

On sature le glycol de gaz chlorhydrique à froid ; on fait digérer

sur du carbonate de potasse, puis on distille. Le glycol monochlorhydrique passe de 128 à 130°.

C'est un liquide incolore, soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Il bout à 128°.

Chauffé légèrement avec la potasse caustique, il se décompose en chlorure de potassium et *éther glycolique :*

$$C^4H^2(H^2O^2)(HCl) + KHO^2 = C^4H^2(H^2O^2) + KCl + H^2O^2.$$

2. *Glycol dichlorhydrique :* $C^4H^2(HCl)(HCl)$.

C'est le chlorure d'éthylène (p. 55). On l'obtient aussi par la réaction du perchlorure de phosphore sur le glycol.

3. *Glycol anhydrochlorhydrique :* $C^4H^2(HCl)(—)$. C'est l'éthylène chloré (p. 56).

II. — Ethers sulfuriques.

1. L'*acide glycolsulfurique :* $C^4H^2(H^2O^2)(S^2H^2O^8)$, monobasique, peut être préparé en chauffant ensemble l'acide et le glycol vers 150°. On prépare son sel de baryte comme l'éthylsulfate.

L'*acide glycoldisulfurique*, $C^4H^2(S^2H^2O^8)(S^2H^2O^8)$, bibasique, s'obtient en faisant agir à 100° le bromure d'éthylène sur le sulfate d'argent mêlé d'acide sulfurique. Après réaction, on traite par le carbonate de baryte; on filtre; on achève de précipiter l'oxyde d'argent par la baryte, etc.

III. — Ethers acétiques.

1. *Glycol monacétique :* $C^4H^2(H^2O^2)(C^4H^4O^4)$.

On a indiqué plus haut sa préparation, au moyen du bromure d'éthylène et d'une solution alcoolique d'acétate de potasse. Il se forme aussi au moyen du glycol et de l'acide acétique. C'est un liquide incolore, oléagineux, plus dense que l'eau, soluble dans l'eau et dans l'alcool, bouillant à 182°. Les alcalis hydratés le dédoublent en glycol et acétate.

2. *Glycol diacétique :* $C^4H^2(C^4H^4O^4)(C^4H^4O^4)$.

On mêle dans un mortier 2 parties d'acétate d'argent, délayé dans l'éther sec, et 1 partie d'iodure d'éthylène; on introduit le tout dans un ballon et on distille. La réaction s'accomplit aussitôt. L'éther passe d'abord. On chauffe alors au bain d'huile, en recueillant ce qui passe jusqu'à 200°. On rectifie et on recueille séparément vers 185°.

Le glycol diacétique est un liquide incolore. Sa densité à 0° est

1,128. Il bout à 187°. Il se dissout dans 7 parties d'eau à 22° et il se mêle en toutes proportions avec l'alcool et l'éther.

3 *Glycol acétochlorhydrique* : $C^4H^2(HCl)(C^4H^4O^4)$.

On sature de gaz chlorhydrique un mélange de glycol et d'acide acétique cristallisable, et on chauffe le tout dans des tubes scellés. On précipite par l'eau, on sépare la couche oléagineuse qui tombe au fond, on la sèche sur du chlorure de calcium et on distille. Ce corps se forme aussi par l'action de l'acide chlorhydrique sur le glycol monoacétique ; ou par la réaction du chlorure acétique sur le glycol.

C'est un liquide incolore, d'une densité de 1,178 à 0°, bouillant à 145°. La potasse le décompose en chlorure, acétate et éther glycolique :

$$C^4H^2(HCl)(C^4H^4O^4) + 2KHO^2 = C^4H^2(H^2O^2) + KCl + C^4H^3KO^4 + H^2O^2.$$

Chauffé avec les sels d'argent, il forme des éthers doubles : tel est le *glycol acétobutyrique*.

$$C^4H^2(HCl)(C^4H^4O^4) + C^8H^7AgO^4 = C^4H^2(C^8H^8O^4)(C^4H^4O^4) + AgCl.$$

Les autres éthers du glycol se préparent par les mêmes procédés que les corps précédents.

IV. — Glycols cyanhydriques.

1. Signalons encore le *glycol dicyanhydrique*, $C^4H^2(C^2HAz)(C^2HAz)$, formé dans la réaction de l'iodure d'éthylène sur le cyanure de potassium dissous dans l'alcool. C'est un corps oléagineux, peu volatil, soluble dans l'éther et qui possède la réaction caractéristique suivante, analogue à celle des éthers cyanhydriques monoatomiques (p. 193) : la potasse bouillante le transforme en *acide succinique* :

$$C^4H^2(C^2HAz)(C^2HAz) + 2KHO^2 + 2H^2O^2 = C^8H^4K^2O^8 + 2AzH^3.$$

2. *Le glycol monocyanhydrique*, $C^4H^2(H^2O^2)(C^2HAz)$, se prépare au moyen du glycol monochlorhydrique et du cyanure de potassium. Les alcalis le transforment en *acide sarcolactique* (acide lactique musculaire) :

$$C^4H^2(H^2O^2)(C^2HAz) + KHO^2 + H^2O^2 = C^6H^5KO^6 + AzH^3.$$

V. — Ethers alcooliques du glycol.

Le glycol s'unit aux alcools monoatomiques en deux proportions, comme le montrent les formules suivantes :

Glycol éthylique. . . . . $C^4H^2(H^2O^2)(C^4H^6O^2)$,
Glycol diéthylique. . . . . $C^4H^2(C^4H^6O^2)(C^4H^6O^2)$.

Le premier de ces corps se prépare au moyen du glycol monosodé et de l'éther iodhydrique, d'après la méthode générale. C'est un liquide éthéré.

Traité par le potassium, il fournit un dérivé potassique; lequel, chauffé avec l'éther iodhydrique, produit le *glycol diéthylique*.

Le glycol diéthylique est un liquide éthéré, d'une densité de 0,799 à 0°, bouillant à 123°.

VI. — Ethers proprement dits du glycol.

Ether glycolique (oxyde d'éthylène) : $C^4H^2(H^2O^2)$.

Pour préparer ce corps, on introduit dans un ballon muni d'un entonnoir du glycol monochlorhydrique et l'on y ajoute peu à peu une solution concentrée de potasse. Aussitôt se produit une vive effervescence, due au dégagement des vapeurs de l'éther glycolique :

$$C^4H^2(H^2O^2)(HCl) + KHO^2 = C^4H^2(H^2O^2) + KCl + H^2O^2.$$

On les dirige à travers un tube rempli de fragments de chlorure de calcium et suivi d'un récipient entouré d'un mélange réfrigérant. On termine l'opération en chauffant doucement le ballon où s'opère la réaction.

L'éther glycolique est un liquide incolore, très-soluble dans l'eau, d'une odeur éthérée. Sa densité à 0° est 0,894. Il bout à 12°5. Il se mêle avec l'eau, l'alcool, l'éther.

Il est isomérique avec l'aldéhyde, dont il se distingue parce qu'il ne s'unit pas au bisulfite de soude et ne forme pas un composé ammoniacal cristallisable. Il réduit les sels d'argent.

Ses réactions sont très-caractérisées : ce sont celles d'un composé incomplet, qui se combine immédiatement avec une multitude de corps.

Par exemple : 1° En présence de l'acide et de l'amalgame de sodium, l'éther glycolique se change en *alcool*,

$$C^4H^2(H^2O^2) + H^2 = C^4H^4(H^2O^2).$$

2° Il absorbe l'oxygène, sous l'influence du noir de platine et se convertit en *acide glycollique* :

$$C^4H^2(H^2O^2) + O^4 = C^4H^2(H^2O^2)O^4.$$
Éther glycolique. Acide glycollique.

3° Mêlé avec le brome et refroidi, il fournit un bromure :

$$C^4H^2(H^2O^2)(-) + Br^2 = C^4H^2(H^2O^2)(Br^2).$$

Ce bromure est décomposé par le mercure, en formant un polymère de l'éther glycolique, *le diglycolide de la deuxième espèce* (*dioxyéthylène*) $C^4H^2(H^2O^2)(C^4H^4O^2)$, liquide qui bout à 102° et cristallise à 9°.

4° L'éther glycolique réagit directement sur l'eau, soit à la température ordinaire, avec le concours du temps ; soit plus vite, en élevant la température ; il forme ainsi du *glycol* :

$$C^4H^2(H^2O^2)(-) + H^2O^2 = C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2),$$

et des *polyglycolides*, tels que le suivant :

$$C^4H^2(H^2O^2)(-) + C^4H^6O^4 = C^4H^2(H^2O^2)(C^4H^6O^4).$$

Ces derniers corps se produisent d'ailleurs directement par la réaction du glycol sur son éther.

5° L'ammoniaque s'unit directement à l'éther glycolique en plusieurs proportions et en formant des alcalis. Le plus simple est formé à volumes gazeux égaux (*oxyéthylammine*) :

$$C^4H^2(H^2O^2)(-) + AzH^3 = C^4H^2(H^2O^2)(AzH^3).$$

6° L'acide chlorhydrique, liquide ou gazeux, se combine immédiatement à l'éther glycolique, avec dégagement de chaleur et en reproduisant le *glycol monochlorhydrique*.

$$C^4H^2(H^2O^2)(-) + HCl = C^4H^2(H^2O^2)(HCl).$$

7° Le perchlorure de phosphore change l'éther glycolique en *glycol dichlorhydrique* :

$$C^4H^2(H^2O^2)(-) + PCl^5 = C^4H^2(HCl)(HCl) + PCl^3O^2.$$

8° L'acide sulfurique absorbe l'éther glycolique avec dégagement de chaleur.

9° Les acides organiques se combinent avec ce même éther et reproduisent des éthers glycoliques normaux, etc. :

$$C^4H^2(H^2O^2)(-) + 2C^4H^4O^4 = C^4H^2(C^4H^4O^4)(C^4H^4O^4) + H^2O^2.$$

C'est une circonstance digne de remarque que la formation de l'éther glycolique ne peut pas être réalisée directement au moyen du glycol. En traitant le glycol par les agents déshydratants, tels que le chlorure de zinc, on obtient un corps isomère, l'aldéhyde, $C^4H^4O^2$, le dialdéhyde, $(C^4H^4O^2)^2$, qui bout à 110° et divers autres corps.

§ 4. — Autres alcools diatomiques.

I. — Glycols proprement dits.

		Densité à 0°.	Point d'ébullition.
Propylglycol.	$C^6H^4(H^2O^2)(H^2O^2)$	1,051	189°,
Butylglycol.	$C^8H^6(H^2O^2)(H^2O^2)$	1,048	183°,
Amylglycol.	$C^{10}H^8(H^2O^2)(H^2O^2)$	0,987	177°,
Hexylglycol..	$C^{12}H^{10}(H^2O^2)(H^2O^2)$	0,967	207°.

On remarquera que les points d'ébullition des glycols, à partir du premier terme, qui bout à 197°, suivent une progression décroissante jusqu'à l'amylglycol, contrairement à la relation ordinaire qui existe entre les points d'ébullition des corps homologues; il est probable que ces glycols n'appartiennent pas exactement à la même série.

En général à tout carbure $C^{2n}H^{2n+2}$ répond un glycol $C^{2n}H^{2n+2}O^4$, formé par substitution. A tout carbure $C^{2n}H^{2n-2}$ répond un glycol $C^{2n}H^{2n-2}(H^2O^2)^2$, formé par addition et isomérique avec le précédent. Enfin il doit exister des glycols mixtes, analogues à la fois aux alcools formés par substitution et aux alcools formés par addition (p. 144 et 149).

Ceci s'applique non-seulement aux carbures $C^{2n}H^{2n+2}$, mais plus généralement aux carbures $C^{2n}H^{2m}$. L'hydrate de terpilène,

$$C^{20}H^{16}(H^2O^2)(H^2O^2),$$

fournit le type d'un alcool diatomique obtenu par hydratation (p. 138).

II. — Glycols aromatiques.

Dans la série benzénique, il existe, avons-nous dit, des alcools proprement dits et des phénols. On doit donc observer à la fois dans cette série :

1° Des alcools diatomiques normaux, formés par substitution, qui pourront être obtenus avec le bromure de styrolène, $C^{16}H^{8}Br^{2}$, et les corps analogues;

2° Des hydrates diatomiques normaux.

3° Des phénols diatomiques : tels sont l'oxyphénol, l'oxycrésylol, etc. (p. 235, 240).

4° Des alcools mixtes, c'est-à-dire des alcools-hydrates; des hydrates-phénols, des alcools-phénols. Telle est la saligénine, dont nous allons résumer l'histoire.

III. — Saligénine : $C^{14}H^{4}(H^{2}O^{2})(H^{2}O^{2})$.

1. *Formation.* — Ce corps peut être formé en traitant par l'hydrogène naissant (amalgame de sodium), l'aldéhyde salicylique, $C^{14}H^{6}O^{4}$; lequel s'obtient lui-même synthétiquement par la réduction de l'acide salicylique, $C^{14}H^{6}O^{6}$. L'acide salicylique peut d'ailleurs être formé synthétiquement au moyen du phénol et de l'acide carbonique (p. 238).

Il est probable que ces relations sont générales et conduiront à former avec tout phénol un corps analogue à la saligénine.

2. *Préparation.* — Pour préparer la saligénine, on a recours au dédoublement de la salicine. La *salicine* est un principe naturel qui représente un éther dérivé de deux alcools polyatomiques, le glucose et la saligénine : $C^{12}H^{10}O^{10}(C^{14}H^{8}O^{4})$; elle se dédouble en fixant les éléments de l'eau, sous l'influence des ferments ou des acides étendus.

On prend donc 50 grammes de salicine et 200 grammes d'eau, on y délaie une certaine quantité d'émulsine (ferment) et on abandonne le tout à une température de 40° environ. L'*émulsine* est un ferment azoté contenu dans les amandes amères et dans les amandes douces.

Pour préparer ladite émulsine on prend les amandes douces, on les coupe en morceaux et on les fait digérer avec un peu d'eau, à la température ordinaire. Au bout de quelques heures, on passe la liqueur; elle renferme de l'émulsine et peut être employée pour dédoubler la salicine.

On laisse digérer la salicine, l'eau et l'émulsine pendant douze heures, on filtre et l'on sépare, s'il y a lieu, les cristaux de saligénine. Dans tous les cas, on agite la liqueur filtrée avec de l'éther, afin d'extraire la saligénine dissoute. On évapore l'éther et on fait recristalliser la saligénine dans la benzine.

3. *Propriétés.* — La saligénine se présente en tables d'un éclat nacré, ou en petites aiguilles brillantes. Elle fond à 82° et recris-

tallise par refroidissement. Elle se sublime dans le vide ou à la température de 100°. Elle se dissout dans 15 parties d'eau à 22° et elle est très-soluble dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther.

4. Sous l'influence de l'oxygène naissant et notamment par la réaction de l'acide nitrique très-étendu ou de l'acide chromique, la saligénine se change en *aldéhyde salicylique*, $C^{14}H^6O^4$, puis en *acide salicylique*, $C^{14}H^6O^6$.

La saligénine chauffée à 100° avec les acides organiques, tels que l'acide acétique, s'y combine lentement en formant des éthers, peu étudiés jusqu'à présent.

5. En présence des acides minéraux, même étendus, la saligénine éprouve un phénomène de déshydratation et se change en un *polysaligénide* résineux, insoluble et fixe, que l'on a désigné sous le nom de *salirétine* et représenté par la formule $C^{14}H^6O^2$ ou plutôt $(C^{14}H^6O^2)^n$.

IV. — Alcool anisique.

1° Signalons encore l'*alcool anisique*, $C^{16}H^{10}O^4$, corps à fonction mixte, qui représente à la fois un éther méthylique et un alcool monoatomique :

$$C^{16}H^{10}O^4 = C^{14}H^4 (C^2H^4O^2)\ H^2O^2).$$

Il cristallise en aiguilles incolores, dures et brillantes, fusibles à 23° et distillant à 250°. On l'obtient en traitant par un agent réducteur l'aldéhyde anisique, $C^{16}H^8O^4$.

L'oxygène naissant le change en aldéhyde, $C^{16}H^8O^4$, et en *acide anisique*, $C^{16}H^8O^6$.

Le gaz chlorhydrique le transforme en *éther anisylchlorhydrique*, $C^{16}H^9ClO^2$, etc.

2. A l'alcool anisique se rattache l'*anéthol*, principe cristallisable des essences d'anis, de fenouil, de badiane et d'estragon, $C^{20}H^{12}O^2$; lequel représente probablement un dérivé éthylénique, formé par la déshydratation de l'éther éthylanisylique :

$$C^{14}H^4 (C^2H^4O^2, (C^4H^4 [-])$$

L'anéthol fond à 20°; sa densité à 12° est 1,044. Il bout vers 220°. Ce corps se combine avec l'acide chlorhydrique. Le chlorure de zinc le transforme, en développant un isomère liquide et un polymère solide, blanc et amorphe (*anisoïne*); lequel se produit aussi sous l'influence de l'acide sulfurique concentré et de divers autres chlorures acides. La réaction la mieux connue de l'anéthol est celle qu'il éprouve sous l'influence des agents oxydants. En effet, l'anéthol, traité par l'acide nitrique, ou par un mélange de bichromate de potasse et d'a-

cide sulfurique étendu, se change en aldéhyde anisique et en acide acétique :

$$C^{20}H^{12}O^2 + 3O^2 = C^{16}H^8O^4 + C^4H^4O^4.$$

§ 5. — Alcools tétratomiques.

Erythrite : $C^8H^{10}O^8$ ou $C^8H^2(H^2O^2)^4$.

1. L'érythrite, ou érythroglucine, s'obtient par la métamorphose de l'*érythrite diorsellique*, principe contenu dans les lichens tinctoriaux et notamment dans le *roccella montagnei*. On l'extrait aussi de diverses algues et surtout du *protococcus vulgaris*.

On pourra sans doute la former synthétiquement avec le bromure de crotonylène, $C^8H^6Br^4$, ou avec quelques-uns de ses isomères.

2. Voici comment on la prépare :

On épuise à froid avec un lait de chaux le lichen, on filtre, on fait passer aussitôt dans la liqueur un courant d'acide carbonique, qui précipite l'érythrite diorsellique. On reprend le précipité tout humide et on le décompose à 150° par la chaux éteinte, dans une chaudière fermée hermétiquement. Il se forme d'abord de l'érythrite, et de l'*acide orsellique*, décomposable à son tour en *orcine* et acide carbonique. On filtre la liqueur tiède, on la sature d'acide carbonique, on filtre encore et on laisse refroidir. L'orcine cristallise la première.

On évapore les eaux mères, ce qui fournit un mélange d'orcine et d'érythrite. On reprend ce mélange par l'éther, qui dissout l'orcine et laisse l'érythrite. On redissout celle-ci dans une petite quantité d'eau bouillante, et on ajoute à la liqueur le tiers de son volume d'alcool. Par le refroidissement, l'érythrite cristallise. On la fait recristalliser en présence du noir animal.

3. L'érythrite cristallise en beaux prismes à base carrée, faiblement sucrés, très-solubles dans l'eau. Sa densité est 1,59. Elle n'a pas de pouvoir rotatoire. Elle fond à 120° et résiste à 250°.

4. Chauffée avec une solution concentrée d'acide iodhydrique, elle est réduite et changée en *iodhydrate de butylène*, C^8H^9I :

$$C^8H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(H^2O^2)(H^2O^2) + 7HI = C^8H^2(H^2)(H^2)(H^2)(HI) + 4H^2O^2 + 3I^2.$$

5. Elle absorbe l'oxygène sous l'influence du noir de platine, en formant un acide, $C^8H^8O^{10}$.

6. Les solutions aqueuses d'érythrite dissolvent la chaux en proportion notable. Elles ne sont pas précipitées par l'acétate de plomb

ammoniacal. Elles ne réduisent point le tartrate cupropotassique, même après avoir bouilli avec les acides dilués. Sous l'influence de la levûre de bière, elles ne fermentent pas, même après avoir bouilli avec les acides dilués.

7. Elle s'unit aux acides dans les mêmes circonstances que la glycérine, en formant des éthers.

Les combinaisons de l'érythrite avec les acides ou *érythrides* se rattachent aux mêmes types généraux de formules que les glycérides, sauf les variantes qui correspondent au caractère tétratomique du nouvel alcool. Il doit donc exister quatre formules fondamentales d'érythrides, engendrés par la substitution successive de quatre molécules acides à quatre molécules d'eau.

En faisant agir sur l'érythrite les acides organiques à 250°, on obtient tout d'abord des composés neutres, formés par un mélange des corps de la première et de la seconde série.

Ces composés, repris par un grand excès d'acide, fournissent les corps de la quatrième série.

Les propriétés des érythrides sont analogues à celles des glycérides. Ils se décomposent sous l'influence des alcalis hydratés, en reproduisant l'érythrite et l'acide générateur.

Citons seulement les corps suivants :

Érythrite tétrabenzoïque.	$C^8H^2(C^{14}H^6O^4)^4$,
Érythrite tétranitrique.	$C^8H^2(AzHO^6)^4$,
Érythrite diorsellique.	$C^8H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(C^{16}H^8O^8)(C^{16}H^8O^8)$.

8. Dans la plupart des lichens tinctoriaux, il existe un principe particulier, l'érythrite diorsellique, désignée tour à tour sous le nom d'*érythrine* et d'*acide érythrique* et qui joue un rôle essentiel dans la formation de la manière colorante.

On extrait ce principe en traitant à froid le lichen par un lait de chaux; on filtre et on précipite aussitôt par l'acide carbonique. Le précipité est exprimé dans des linges et repris par l'alcool chaud. On décolore par le noir animal, on filtre et on ajoute de l'eau chaude, jusqu'à ce qu'il se forme un trouble permanent.

L'*érythrite diorsellique* se dépose pendant le refroidissement. Elle se présente en masses blanches, mamelonnées, solubles dans 240 parties d'eau bouillante. Elle est très-soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther. Elle renferme 3 équivalents d'eau de cristallisation qu'elle perd à 100°. Elle fond à 127°.

Ce principe se dédouble sous l'influence des bases, ou même de l'eau, en *érythrite monorsellique* et en *acide orsellique :*

$$C^8H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(C^{16}H^8O^8)(C^{16}H^8O^8)+H^2O^2=C^8H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(H^2O^2)(C^{16}H^8O^8)+C^{16}H^8O^8.$$

L'*érythrite monorsellique* se présente en aiguilles cristallisées, fusibles à 150°, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Bouillie avec l'eau de baryte, elle se décompose à son tour en érythrite et acide orsellique :

$$C^8H^2O^2(H^2O^2)^3(C^{16}H^8O^8) + H^2O^2 = C^8H^2(H^2O^2)^4 + C^{16}H^8O^8.$$

Enfin ce dernier acide se résout presque en même temps en *orcine* et acide carbonique :

$$C^{16}H^8O^8 = C^{14}H^8O^4 + C^2O^4.$$

§ 6. — Alcools pentatomiques.

On peut regarder comme des alcools pentatomiques la pinite et la quercite, principes sucrés représentés tous deux par la formule $C^{12}H^{12}O^{10}$, c'est-à-dire

$$C^{12}H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(H^2O^2)(H^2O^2)(H^2O^2) \quad \text{ou} \quad C^{12}H^2(H^2O^2)^5.$$

Ces corps diffèrent de la mannite par les éléments de l'eau.

I. — *Pinite :* $C^{12}H^{12}O^{10}$

1. La pinite est un principe naturel, sécrété par le *pinus lambertiana.* On l'isole en traitant par l'eau tiède et par le noir animal certaines concrétions du *pinus lambertiana*, qui renferment ce principe, et en abandonnant la dissolution à l'évaporation spontanée.

Quand elle est arrivée à l'état sirupeux, les cristaux de pinite s'y développent lentement ; ils sont assemblés en mamelons demi-sphériques et radiés, très-durs, croquant sous la dent, très-adhérents aux cristallisoirs.

La pinite possède un goût franchement sucré et presque aussi prononcé que celui du sucre candi. Elle est extrêmement soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcoool.

Sa densité est 1,52. Son pouvoir rotatoire (rapporté au rayon jaune moyen) $= +58°6$; il n'est pas modifié par les acides étendus.

2. La pinite n'est altérée ni par les alcalis, même à 100°; ni par l'acide chlorhydrique concentré; ni par l'acide sulfurique dilué et bouillant; ni par la levûre de bière; ni par le tartrate cupropotassique. Elle réduit à chaud le nitrate d'argent ammoniacal; elle

précipite l'acétate de plomb ammoniacal, en formant un composé $C^{12}H^{12}O^{10}, 4PbO$.

3. Elle s'unit aux acides organiques vers 200° et forme des dérivés, semblables à ceux de la mannite et de la glycérine.

II. — *Quercite* : $C^{12}H^{12}O^{10}$.

1. La quercite est un principe sucré, contenu dans le gland de chêne. Elle cristallise en beaux prismes rhomboïdaux obliques, inaltérables à l'air, durs et croquant sous la dent, légèrement sucrés, fort solubles dans l'eau, presque insolubles dans l'alcool absolu.

Son pouvoir rotatoire est égal à + 33°,5 environ.

Elle fond à 225°. On peut la chauffer jusque vers 250°, sans l'altérer sensiblement. A 300° elle est détruite complétement, comme la mannite et la pinite.

2. La quercite, chauffée vers 200 ou 250° avec les acides stéarique, benzoïque et analogues, s'y combine et forme des composés neutres, comparables aux corps gras.

Elle s'unit aux acides sulfurique et nitrique, dès la température ordinaire, et à l'acide tartrique, à 100°.

Les acides chlorhydrique et sulfurique concentrés ne la carbonisent point à froid. Les mêmes acides dilués ne lui font pas acquérir la propriété de fermenter sous l'influence de la levûre de bière.

3. Les alcalis puissants ne l'altèrent pas, même à 100°; mais ils finissent par la détruire à une température plus élevée. Les solutions aqueuses de quercite dissolvent la chaux et surtout la baryte; elles sont précipitées à l'état concentré par l'acétate de plomb ammoniacal.

La baryte forme un composé défini : $C^{12}H^{12}O^{10}, BaO + 2aq$.

La quercite ne réduit le tartrate cupropotassique, ni directement, ni après avoir bouilli avec les acides.

Oxydée par l'acide nitrique, elle ne produit pas d'acide mucique, mais surtout de l'acide oxalique.

CHAPITRE DOUZIÈME

ALCOOLS HEXATOMIQUES.

§ 1. — Relations générales entre les principes sucrés.

1. L'étude des principes sucrés se présente immédiatement après celle de la glycérine et des corps gras neutres : ce sont aussi des alcools polyatomiques, renfermant tous 12 équivalents de carbone ou un multiple de ce nombre. A première vue ils se partagent en trois catégories, savoir :

1° Les principes sucrés qui contiennent un excès d'hydrogène sur les proportions de l'eau :

Mannite et dulcite. . . . . $C^{12}H^{14}O^{12}$,
Pinite et quercite. . . . . $C^{12}H^{12}O^{10}$.

2° Les principes sucrés qui renferment l'hydrogène et l'oxygène dans les proportions de l'eau, tous isomériques et représentés par $C^{12}H^{12}O^{12}$:

Glucose ordinaire ou sucre de raisin,
Levulose,
Galactose ou glucose lactique,
Eucalyne,
Sorbine,
Inosine.

3° Les saccharoses, représentés par la formule $C^{24}H^{22}O^{22}$:

Saccharose proprement dit ou sucre de canne
Melitose,
Melezitose,
Trehalose ou mycose,
Lactose ou sucre de lait.

Tous ces corps constituent une même famille : ils sont analogues par leur formule, leur constitution chimique, ainsi que par le carac-

tère des composés auxquels ils donnent naissance. — Examinons, en effet, leurs propriétés générales.

2. Les principes sucrés sont très-solubles dans l'eau et forment avec ce menstrue des liqueurs sirupeuses. Ils sont sucrés, comme l'indique la désignation générale qui domine ce chapitre. Leur volatilité est faible ou nulle, et varie suivant une progression qui décroît avec la proportion d'hydrogène. La mannite, qui est la plus hydrogénée, est aussi la plus volatile; quoique la distillation l'altère, on peut cependant la sublimer en petite quantité. Les glucoses, moins riches en hydrogène, ne peuvent en aucune manière être distillés ou sublimés sans se détruire.

3. Les métamorphoses que ces corps éprouvent, soit sous l'influence des agents d'oxydation, soit sous l'influence des acides concentrés et des alcalis, sont également semblables, à la stabilité près : celle-ci va en décroissant de la mannite à la glucose. Entrons dans les détails.

1° Les principes sucrés se combinent avec les bases, en formant des composés particuliers, analogues aux alcoolates alcalins.

L'action des alcalis ne se borne pas d'ailleurs à des phénomènes de combinaison pure et simple. Si l'on élève la température, les matières sucrées se détruisent entre 150 et 200°, avec dégagement d'hydrogène et formation d'acide oxalique. Avant d'éprouver cette destruction finale, elles se changent en matières brunes et humoïdes, dont la production ne précède que d'un faible intervalle celle de l'acide oxalique lorsqu'on opère avec la mannite et les corps à excès d'hydrogène; tandis qu'elle a lieu dès 100°, et même en présence de l'eau, avec les glucoses. Les saccharoses résistent un peu mieux, mais ils brunissent également entre 100 et 120°.

2° Passons à l'action des acides énergiques. — L'acide sulfurique, chauffé avec les divers principes sucrés, les carbonise à une température plus ou moins élevée. La mannite résiste à 100°. Les glucoses sont détruits à cette température; les saccharoses dès la température ordinaire. Bref, sous l'influence de l'acide sulfurique étendu, les divers sucres finissent par se changer en matières humoïdes.

L'acide chlorhydrique exerce des actions analogues sur les glucoses dès la température ordinaire, quand il est concentré; tandis qu'il agit sur la mannite vers 200° seulement.

La production de ces *matières humoïdes ou caraméliques* aux dépens des sucres, et la déshydratation desdits sucres, sous l'influence de la chaleur, des bases ou des acides est très-caractéristique. Elle est liée avec leur richesse en oxygène et résulte de phénomènes de déshydratation et de condensation simultanées. Signalons d'ailleurs les ana-

logies de ces matières avec celles qui se trouvent dans l'humus et dans la terre végétale et qui résultent précisément de métamorphoses analogues.

3° Les phénomènes de fermentation concourent encore à rapprocher les principes sucrés : tous ces principes, placés dans des conditions convenables, peuvent fournir de l'alcool et de l'acide carbonique. En opérant avec la mannite, l'hydrogène libre s'ajoute à ces deux composés. On peut même, par voie de fermentation, transformer les saccharoses en glucoses, les glucoses en mannite et revenir en sens inverse de la mannite au glucose.

4. *Fonction chimique.* — Toutes ces analogies sont couronnées, pour ainsi dire, par une propriété fondamentale, commune à la glycérine, à la mannite et aux glucoses.

En effet, tous ces corps mis en présence des acides organiques s'y combinent, à la façon des alcools : ils forment avec chacun d'eux plusieurs classes de composés. Bref, ce sont des alcools polyatomiques.

1° La mannite et la dulcite sont des alcools hexatomiques:

$$C^{12}H^{14}O^{12} \quad \text{ou} \quad C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})(H^{2}O^{2})(H^{2}O^{2})(H^{2}O^{2})(H^{2}O^{2})(H^{2}O^{2}).$$

2° La pinite et la quercite sont des alcools pentatomiques. Leur relation avec la mannite est la même que celle de l'alcool allylique avec le propylglycol:

Mannite hexatomique.	$C^{12}H^{14}O^{12}$	Propylglycol diatomique.. . . .	$C^{6}H^{8}O^{4}$
Pinite pentatomique..	$C^{12}H^{12}O^{10}$	Alcool allylique monoatomique	$C^{6}H^{6}O^{2}$

3° Les glucoses, composés moins stables, répondent à la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$ et sont représentés par du carbone uni aux éléments de l'eau. Ils peuvent être envisagés aussi comme des alcools hexatomiques (p. 320) :

$$C^{12}(H^{2}O^{2})(H^{2}O^{2})(H^{2}O^{2})(H^{2}O^{2})(H^{2}O^{2})(H^{2}O^{2}).$$

Entre ces corps et ceux du premier groupe, les relations sont comparables à celles qui existent entre l'alcool propylique et l'alcool allylique, tous deux de même atomicité :

Mannite.	$C^{12}H^{14}O^{12}$	Alcool propylique..	$C^{6}H^{8}O^{2}$
Glucose hexatomique..	$C^{12}H^{12}O^{12}$	Alcool allylique monoatomique	$C^{6}H^{6}O^{2}$.

Ces relations sont confirmées par des métamorphoses directes. En effet, le glucose, traité par l'hydrogène naissant, se change en man-

nite, précisément comme l'alcool allylique en alcool isopropylique.

4° Enfin les saccharoses représentent les éthers formés par l'association de 2 molécules de glucoses :

$$C^{12}H^{10}O^{10}(C^{12}H^{12}O^{12}).$$

5. *Formation artificielle.* — Les principes sucrés ont été jusqu'ici rencontrés dans la nature, obtenus par la transformation de composés naturels plus complexes, ou tout au plus par la métamorphose des autres principes sucrés. Cependant il est probable qu'ils pourront être engendrés au moyen de l'hydrure d'hexylène, $C^{12}H^{14}$, dont la mannite représente un dérivé normal.

Il y a plus : les principes sucrés semblent dériver des composés propyliques doublés, car ils renferment $12 = 6 \times 2$ équivalents de carbone. Ce qui porte à le croire, c'est l'action exercée par l'amalgame de sodium sur les glucoses, laquelle fournit en même temps que la mannite, produit dominant, l'*alcool isopropylique*, $C^6H^8O^2$, en quantités appréciables. Cette formation d'alcool isopropylique, lequel dérive aussi de la glycérine (p. 262), constitue un lien commun entre les principes sucrés et la série propylique.

Abordons maintenant l'histoire spéciale des divers principes sucrés, en commençant par la mannite.

§ 2. — **Mannite** : $C^{12}H^{14}O^{12}$ ou $C^{12}H^2(H^2O^2)^6$.

1. *Formation.* — La mannite peut être formée en fixant de l'hydrogène sur le lévulose ou sur le glucose :

$$\underset{\text{Lévulose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}} + H^2 = \underset{\text{Mannite.}}{C^{12}H^{14}O^{12}}$$

Cette fixation s'effectue au moyen de l'eau et de l'amalgame de sodium. *A priori* la mannite se rattache à l'hydrure d'hexylène, $C^{12}H^{14}$; mais elle n'a point été formée jusqu'ici au moyen de ce carbure d'hydrogène.

Elle se produit sous l'influence de la végétation dans un grand nombre de circonstances (feuilles d'olivier, champignons, algues, etc.)

Elle prend aussi naissance dans la fermentation visqueuse des sucres, par quelque réaction hydrogénante, semblable à celle de l'amalgame de sodium.

2. *Préparation.* — Pour extraire la mannite, on traite par l'eau la manne, exsudation fournie par diverses espèces de frênes. On dissout

par exemple 3 kilog. de manne en sorte dans 1 litre 1/2 d'eau distillée, avec addition d'un blanc d'œuf; on délaye, on fait bouillir; puis on passe dans une chausse de laine. La liqueur refroidie se prend en une masse de cristaux. On les exprime; on les délaye dans un peu d'eau froide; on exprime de nouveau; on redissout dans un peu d'eau chaude, on ajoute du noir animal, on filtre. La mannite cristallise pendant le refroidissement.

3. *Propriétés.* — La mannite affecte la forme de prismes rhomboïdaux droits, ordinairement très-fins, doués d'un éclat soyeux, parfois réunis en groupes radiés, qui s'assemblent autour d'un centre commun. Son goût est faiblement sucré. Elle ne possède pas de pouvoir rotatoire apparent.

Elle se dissout à 18° dans 6 fois 1/2 son poids d'eau; elle est soluble à 15° dans 80 fois son poids d'alcool (d'une densité de 0,898), et seulement dans 1,400 fois son poids d'alcool absolu. Elle est insoluble dans l'éther.

4. *Réactions.* — *Chaleur.* — Soumise à l'action de la chaleur, la mannite fond entre 160 et 165° en un liquide incolore, lequel recristallise par suite d'un refroidissement immédiat. Après fusion, elle peut demeurer liquide à 140°.

Si on la maintient en fusion pendant quelque temps, elle se sublime en très-petite quantité, et ses cristaux viennent se condenser dans le col de la cornue. Puis elle entre en ébullition vers 200° et se change en partie en mannitane :

$$\underset{\text{Mannite.}}{C^{12}H^{14}O^{12}} - H^2O^2 = \underset{\text{Mannitane.}}{C^{12}H^{12}O^{10}}$$

La plus grande partie demeure inaltérée jusqu'à 250°. Au delà, la mannite se boursoufle et se décompose, en laissant un notable résidu charbonneux.

5. *Hydrogène.* — La mannite, distillée avec une solution concentrée d'acide iodhydrique, se change en iodhydrate d'hexylène :

$$\underset{\text{Mannite.}}{C^{12}H^{14}O^{12}} + 11HI = \underset{\text{Iodhydrate d'hexylene.}}{C^{12}H^{12}(HI)} + 6H^2O^2 + 5I^2$$

Traitée par le même acide, à 280°, elle fournit de l'hydrure d'hexylène, $C^{12}H^{14}$.

6. *Oxygène.* — Sous l'influence du noir de platine, la mannite absorbe l'oxygène et fournit deux composés :

1° L'*aldéhyde mannitique* ou *mannitose*, $C^{12}H^{12}O^{12}$, qui offre les propriétés d'un glucose fermentescible

$$C^{12}H^2(H^2O^2)^6 + O^2 = C^{12}H^2(H^2O^2)^5(O^2[-]) + H^2O^2.$$

2° L'*acide mannitique*, $C^{12}H^{12}O^{14}$, monobasique :

$$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{6} + O^{4} = C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{5}(O^{4}) + H^{2}O^{2}.$$

3° L'acide nitrique dilué change d'abord la mannite en *acide saccharique*, $C^{12}H^{10}O^{16}$, bibasique :

$$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{6} + 2O^{4} = C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(O^{4})(O^{4}) + 2H^{2}O^{2}.$$

Lorsque l'action de l'acide nitrique est plus énergique, elle fournit de l'acide oxalique.

La théorie des alcools polyatomiques indique l'existence d'un grand nombre d'autres aldéhydes et acides, qui n'ont pas encore été obtenus.

La mannite ne réduit pas le tartrate de cuivre et de potasse, même après avoir bouilli avec l'acide sulfurique dilué.

7. *Alcalis.* — La mannite se combine avec les bases puissantes (potasse, chaux, baryte, strontiane, magnésie, oxyde de plomb). Sa solution aqueuse concentrée dissout la chaux en quantité notable ; le liquide saturé de chaux à froid, puis porté à l'ébullition, donne lieu à un abondant précipité, lequel se redissout lentement pendant le refroidissement.

La mannite n'est pas précipitée par l'acétate de plomb tribasique ; mais l'acétate de plomb ammoniacal précipite une solution concentrée de cette matière sucrée. On a obtenu les deux corps suivants :

$$C^{12}H^{10}Pb^{4}O^{12} \quad \text{et} \quad C^{12}H^{8}Pb^{6}O^{12}.$$

L'ammoniaque ne colore pas la mannite, même à la longue. La potasse et la baryte ne l'altèrent pas à 100°; mais si l'on élève beaucoup plus haut la température, on obtient :

1° Avec la chaux, divers liquides empyreumatiques dont le principal a été désigné sous le nom de *métacétone* et représenté par la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$.

2° Avec l'hydrate de potasse, un mélange de formiate, $C^{2}HKO^{4}$, d'acétate, $C^{4}H^{3}KO^{4}$, et de propionate, $C^{6}H^{5}KO^{4}$, avec dégagement d'hydrogène.

8. *Acides.* — Les acides se combinent directement avec la mannite, en formant des composés qui seront décrits tout à l'heure.

9. *Ferments.* — La mannite, abandonnée pendant quelques semaines à la température de 40°, avec de la craie et du fromage blanc, ou du tissu pancréatique, ou de l'albumine, ou toute autre matière

azotée analogue, fournit une grande quantité (jusqu'à 33 p. 100) d'*alcool*, avec dégagement d'acide carbonique et d'hydrogène :

$$C^{12}H^{14}O^{12} = 2C^4H^6O^2 + 2C^2O^4 + H^2.$$

En même temps se forment, en moindre proportion, de l'acide lactique, de l'acide butyrique et de l'acide acétique. On peut obtenir les mêmes résultats avec un mélange de mannite, de gélatine et de bicarbonate de soude. Dans aucun cas les produits ne sont accompagnés par le développement de globules de levûre de bière.

Les glucoses n'apparaissent à aucun moment dans la fermentation alcoolique de la mannite.

Au contraire, si l'on abandonne cette substance au contact de l'air et en présence des tissus du testicule, on obtient, au bout de quelques semaines, une certaine quantité de glucose fermentescible et doué du pouvoir rotatoire à gauche (lévulose?).

10. *Agents déshydratants.* —La théorie indique que la mannite peut fournir toute une série de dérivés par la déshydratation : les uns dérivés d'une seule molécule de mannite, les autres de plusieurs molécules.

Nous signalons seulement le plus simple de ces composés :

$$\textit{Mannitane :}\ C^{12}H^2(H^2O^2)^5(-) = C^{12}H^{12}O^{10}.$$

La mannitane se forme en chauffant la mannite seule vers 200°; ou bien en la chauffant à 100° avec l'acide chlorhydrique concentré. On l'obtient aussi dans la saponification des combinaisons mannitiques.

La mannitane est une substance neutre, sirupeuse, à peine liquide, douée d'un goût légèrement sucré. Il est difficile de l'obtenir tout à fait incolore. Elle est insoluble dans l'éther, extrêmement soluble dans l'eau et dans l'alcool absolu. Elle possède le pouvoir rotatoire.

Elle est déliquescente et régénère lentement la mannite sous l'influence de l'eau. Elle réduit le tartrate cupropotassique. La mannitane est isomérique avec la pinite et la quercite.

§ 3. — **Dérivés de la mannite.**

La mannite joue le rôle d'un alcool; par conséquent elle doit fournir les catégories de dérivés qui suivent :

1° Des combinaisons avec les acides, analogues aux éthers composés et aux corps gras neutres ;

2° Des combinaisons avec les alcools, analogues aux éthers mixtes;

3° Des composés formés par déshydratation;

4° Des combinaisons avec l'ammoniaque, analogues aux alcalis;

5° Des combinaisons renfermant des métaux;

6° Des composés formés par réduction;

7° Des composés formés par oxydation, analogues aux aldéhydes et aux acides.

La loi générale de la formation de tous ces dérivés et les types de leurs formules, enfin leurs réactions et leurs propriétés générales sont les mêmes que ceux des dérivés glycériques (p. 249 et 265).

Cependant, circonstance remarquable, la plupart des dérivés mannitiques renferment 2 équivalents d'eau de moins que le nombre prévu par la théorie : ils dérivent de la mannitane et non de la mannite. Saponifiés, ils reproduisent en effet la mannitane. Il semble donc exister deux séries distinctes :

1° La série des composés mannitiques, formés suivant les lois ordinaires des alcools hexatomiques;

2° La série des composés mannitaniques, qui sont en quelque sorte les anhydrides des précédents.

Quelques-uns des éthers de la mannite existent dans la nature.

I. — *Mannitane dichlorhydrique :* $C^{12}H^2(H^2O^2)^3(HCl)^2$.

Ce corps se prépare par la réaction à 100° de la mannite sur l'acide chlorhydrique en solution aqueuse saturée à froid. C'est une substance neutre, solide, blanche, cristallisée, très-soluble dans l'éther, d'une saveur amère et aromatique.

II. — *Mannite hexanitrique :* $C^{12}H^2(AzHO^6)^6$.

On la prépare en incorporant peu à peu 1 partie de mannite avec le mélange fait à l'avance de 4 parties 1/2 d'acide nitrique et 10 parties d'acide sulfurique; on abandonne le tout pendant un quart d'heure, puis on délaye dans une grande quantité d'eau, et on recueille la matière insoluble dans l'eau. C'est la mannite hexanitrique. On la purifie en la faisant recristalliser dans l'éther ou dans l'alcool.

Elle constitue des aiguilles blanches, soyeuses, fusibles à 70°.

Soumise à l'action ménagée de la chaleur, la mannite hexanitrique détone, avec production d'une flamme livide et dégagement de vapeurs nitreuses.

III. — *Acides mannisulfuriques.*

Citons seulement l'acide mannitrisulfurique tribasique:

$$C^{12}H^{3}(H^{2}O^{2})^{3}(S^{2}H^{2}O^{8})^{3}$$

Il se prépare comme l'acide éthylsulfurique (p. 198). Ses sels calcaire, barytique, plombique sont solubles.

IV. — *Mannitane diacétique :* $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{3}(C^{4}H^{4}O^{4})^{2}$.

Ce corps se prépare exactement comme la monacétine. C'est un liquide neutre, sirupeux, d'une extrême amertume. Inodore à froid, il développe à chaud une odeur faible, toute particulière et analogue à la fois à celle de la diacétine et au parfum vireux des ombellifères. Cette substance est soluble dans l'éther, l'alcool et l'eau; elle est insoluble dans le sulfure de carbone. L'éther l'enlève à l'eau.

Elle peut être volatilisée, si l'on opère sur une très-petite quantité. Sinon elle se décompose, en dégageant une odeur de caramel. Les alcalis hydratés la résolvent en acétate, mannite et mannitane.

Il existe également une *mannite diacétique* proprement dite :

$$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(C^{4}H^{4}O^{4})^{2}$$

formée au moyen de l'acide acétique anhydre et à une température peu distante de 100°.

V. — *Mannitane dibutyrique* : $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{3}(C^{8}H^{8}O^{4})^{2}$
et *mannitane tétrabutyrique* : $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})(C^{8}H^{8}O^{4})^{4}$.

Composés analogues aux butyrines : on les prépare par les mêmes procédés. Ce sont *des corps gras qui dérivent entièrement du sucre*, puisque l'acide butyrique et la mannite peuvent être formés avec cette substance.

VI. — *Mannitane dimargarique* : $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{3}(C^{32}H^{32}O^{4})^{2}$.

Cette substance se prépare en faisant réagir l'acide margarique sur la mannite à 200°, pendant quinze ou vingt heures, dans des tubes scellés. Après réaction, on ouvre les tubes, on enlève la couche de

matière grasse, on la fond au bain-marie, on y ajoute un peu d'éther, puis un excès de chaux éteinte, et on maintient le tout au bain-marie pendant dix minutes. Cela fait, on épuise par l'éther bouillant, et on évapore la solution éthérée au bain-marie. Le produit obtenu ne doit pas rougir le tournesol dissous dans l'alcool tiède : sinon, il est nécessaire de recommencer le traitement par la chaux et l'éther.

La mannitane margarique est une substance neutre, solide, blanche, semblable à la margarine, douée d'une fusibilité analogue, soluble dans l'éther, insoluble dans l'eau. Sa solution éthérée, abandonnée à l'évaporation spontanée, fournit des cristaux microscopiques, analogues à ceux de la margarine. Fondue, elle présente l'aspect de la cire.

Chauffée avec de l'eau à 240° pendant quelques heures, la mannitane margarique régénère l'acide margarique et la mannitane.

VII. — *Mannitane tetrastéarique :* $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})(C^{36}H^{36}O^{4})^{4}$.

Ce corps se prépare d'une manière analogue au précédent et jouit de propriétés semblables.

VIII. — *Mannite hexastéarique :* $C^{12}H^{2}(C^{36}H^{36}O^{6})^{6}$.

Ce corps se prépare en faisant agir un grand excès d'acide stéarique sur le précédent : c'est un corps neutre, tout pareil à la tristéarine.

IX. — *Mannitane dioléique :* $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{3}(C^{36}H^{34}O^{4})^{2}$.

C'est une substance neutre, incolore, semblable à la cire de modeleur. Elle se ramollit par la chaleur, en prenant une consistance visqueuse : puis elle fond en un liquide jaunâtre.

X. — *Mannitane dibenzoïque :* $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{3}(C^{14}H^{6}O^{4})^{2}$ et
Mannite hexabenzoïque : $C^{12}H^{2}(C^{14}H^{6}O^{4})^{6}$.

Substances neutres, résineuses, qui se préparent comme les benzoïcines.

XI. — *Mannitane quinovique :* $C^{60}H^{48}O^{16}$ ou $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(C^{48}H^{38}O^{8})$.

L'*amer quinique* ou *quinovine*, principe naturel extrait des quin-

quinas, peut être regardé comme identique avec la mannitane quinovique; car il se dédouble en acide quinovique et mannitane. Mais il n'a pas encore été reproduit par synthèse.

Ce même principe paraît se former aussi par le dédoublement de la *caïncine*, principe extrait de diverses espèces de rubiacées; et par le dédoublement de la *saponine*, principe qui existe dans la *saponaria officinalis*, le *polygala officinalis*, diverses espèces d'œillets, dans les fruits de *l'œsculus hippocastanum*, etc.

On l'obtient en faisant bouillir l'écorce de *quina nova* avec un lait de chaux, on filtre; on précipite par l'acide chlorhydrique ; on dissout le dépôt dans l'alcool et on le précipite par l'eau. On répète le dernier traitement, jusqu'à ce que la matière soit devenue incolore.

La quinovine est une matière amorphe, résineuse, amère, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Sa solution alcoolique, traitée par l'acide chlorhydrique, se dédouble en mannitane et acide quinovique :

$$C^{60}H^{48}O^{16} + H^2O^2 = C^{12}H^{12}O^{10} + C^{48}H^{38}O^8.$$

XII. — *Acide mannithexatartrique :* $C^{12}H^2(C^8H^6O^{12})^6$, hexabasique.

On le prépare en mélangeant poids égaux de mannite et d'acide tartrique et en chauffant le tout à 100 ou à 120°, pendant cinq heures, dans un vase ouvert. On obtient une masse visqueuse, très-acide, renfermant parfois des cristaux de mannite. L'acide ainsi formé n'est pas pur : il renferme de la mannite libre et probablement aussi de l'acide tartrique. Mais il est facile de préparer à l'état de pureté les sels de chaux ou de magnésie de cet acide.

A cet effet, on broie la masse acide avec un peu d'eau et de carbonate de chaux, jusqu'à neutralisation complète de la liqueur; on filtre et l'on précipite par l'alcool. On répète deux fois la précipitation, ce qui fournit le sel calcaire :

$$C^{12}H^2(C^8H^5CaO^{12})^6.$$

XIII. — *Éthylmannitane :* $C^{12}H^2(H^2O^2)^3(C^4H^6O^2)^2$

Liquide incolore, sirupeux, très-soluble dans l'éther et dans l'alcool, peu soluble dans l'eau, doué d'une faible amertume. On le prépare en traitant à 100° un mélange de mannite et d'éther bromhydrique par une solution concentrée de potasse.

§ 4. — **Dulcite** : $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{6}$ ou $C^{12}H^{14}O^{12}$.

1. La dulcite ou mélampyrite est un principe sucré, extrait du *melampyrum nemorosum* et isomérique avec la mannite.

On peut la former artificiellement en traitant par l'amalgame de sodium, une dissolution de glucose lactique ou de sucre de lait : le galactose fixe H^2 et se change en dulcite.

2. La dulcite cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, brillants, durs, assez volumineux. Inodore et incolore, elle possède un goût faiblement sucré. Elle n'a pas de pouvoir rotatoire. Sa densité est 1,47. Elle est assez soluble dans l'eau, mais presque insoluble dans l'alcool absolu. Elle se dépose aisément en petits cristaux, dans une solution aqueuse saturée à chaud.

Elle fond à 182°, et peut être en partie sublimée, dans les mêmes conditions que la mannite. Vers 200°, elle se change en dulcitane, $C^{12}H^{12}O^{10}$. Elle résiste à une température de 250°; mais elle se détruit vers 300° en se carbonisant.

3. L'histoire chimique de la dulcite et de ses dérivés est calquée sur celle de la mannite : ce qui nous dispense d'y insister.

La seule différence essentielle réside dans l'action de l'acide nitrique, lequel oxyde la dulcite avec formation d'acide mucique $C^{12}H^{10}O^{16}$, isomère de l'acide saccharique. Il se produit aussi de l'acide racémique.

4. Cette distinction mérite cependant beaucoup d'attention, car elle se retrouve dans toute une série de principes isomères envisagés deux à deux, lesquels se rattachent à la mannite et à la dulcite par leur fonction chimique et par leur forme.

En voici le tableau :

Principes qui fournissent de l'acide mucique.	*Principes qui fournissent de l'acide saccharique.*
Dulcite, $C^{12}H^{14}O^{12}$,	Mannite, $C^{12}H^{14}O^{12}$,
Glucose lactique, $C^{12}H^{12}O^{12}$,	Lévulose, glucose ordinaire, etc., $C^{12}H^{12}O^{12}$,
actose ou sucre de lait; melitose.. } $C^{12}H^{10}O^{10}(C^{12}H^{12}O^{12})$,	Saccharose ou sucre de canne, tréhalose, mélezitose, etc. . . } $C^{12}H^{10}O^{10}(C^{12}H^{12}O^{12})$,
Gommes solubles $(C^{12}H^{10}O^{10})^n$,	Dextrine $(C^{12}H^{10}O^{10})^n$.
Gommes insolubles et mucilages $(C^{12}H^{10}O^{10})^m$.	Amidon, ligneux, etc. $(C^{12}H^{10}O^{10})^m$.

Ces relations semblent appelées à jouer un grand rôle dans les recherches synthétiques.

CHAPITRE TREIZIÈME

GLUCOSES ET GLUCOSIDES.

§ 1. — Les glucoses en général.

1. Le mot glucose, appliqué jadis au sucre de raisin seulement, désigne aujourd'hui toute une série de principes sucrés distincts, lesquels jouissent des propriétés suivantes : ils fermentent directement au contact de la levûre de bière; les bases alcalines les détruisent à 100° et même à froid; ils réduisent le tartrate cupropotassique; desséchés à 110°, ils sont isomères et répondent à la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$.

2. Tels sont :

Le glucose ordinaire ou sucre de raisin;

Le lévulose ou glucose de fruits;

Le glucose inactif;

Le galactose ou glucose lactique;

Et probablement plusieurs autres, dont la nature propre n'a pas encore été distinguée avec certitude.

Nous joindrons à ces glucoses les principes suivants, isomériques avec eux :

L'eucalyne;

La sorbine;

Et l'inosine.

L'eucalyne et la sorbine présentent la plupart des caratères essentiels des glucoses, si ce n'est qu'elles ne sont pas fermentescibles sous l'influence de la levûre de bière, et qu'elles ne le deviennent point après avoir subi l'action des acides.

L'inosine s'écarte davantage des glucoses, pour se rapprocher de la mannite par sa stabilité; non-seulement elle ne fermente pas, mais elle ne réduit pas le tartrate cupropotassique.

3. *Fonction.* — Tous ces principes jouent le rôle d'alcools polyatomiques d'un ordre très-élevé, comme on le démontre par la synthèse directe de leurs combinaisons avec les acides et par l'existence d'un grand nombre de dérivés naturels (glucosides).

Leur constitution peut être exprimée de deux manières distinctes, quoique très-analogues :

1° On peut envisager les glucoses comme des alcools hexatomiques normaux, lesquels joueraient, par rapport à la mannite, le même rôle que l'alcool allylique par rapport à l'alcool propylique :

Glucose.	$C^{12}(H^2O^2)^6$	Mannite.	$C^{12}H^2(H^2O^2)^6$	alcools hexatomiques,
Alcool allylique.	$C^6H^4(H^2O^2)$	Alcool propylique.	$C^6H^6(H^2O^2)$	alcools monoatomiques.

2° On peut encore envisager les glucoses comme réunissant à leur caractère essentiel d'alcool le rôle secondaire d'aldéhyde, conformément à la théorie des fonctions mixtes. (Voy. p. 252.) La mannite, par exemple, jouant le rôle d'alcool hexatomique, le glucose en dériverait et serait à la fois un alcool pentatomique et un aldéhyde monoatomique :

Mannite.	$C^{12}H^2(H^2O^2)^6$	alcool normal,
Glucose.	$C^{12}H^2(H^2O^2)^5(O^2[-])$	alcool aldéhyde.

Parmi les nombreux isomères des glucoses, ces deux points de vue trouvent également leur application. L'inosine, par exemple, offre les caractères d'un alcool hexatomique normal; tandis que la mannitose, ou glucose inactive, dérive de la mannite par oxydation, conformément à la réaction génératrice des aldéhydes.

Quoi qu'il en soit de ces distinctions subtiles, les glucoses en général jouent le rôle d'alcools polyatomiques : cette caractéristique nous suffira pour retracer l'histoire de leurs dérivés.

4. *Formation.* — La formation synthétique des glucoses est un problème encore peu avancé. En théorie, on doit pouvoir former les glucoses au moyen de l'hydrure d'hexylène, $C^{12}H^{14}$, et de l'hexylène, $C^{12}H^{12}$; par exemple en substituant dans ce dernier $6H^2$ par $6H^2O^2$. On a réussi même à former au moyen de la benzine le phénose, corps isomérique avec les glucoses. A cet effet on unit la benzine avec l'acide hypochloreux ; ce qui fournit un éther trichlorhydrique,

$$C^{12}H^6 + 3HClO^2 = C^{12}H^9Cl^3O^6 = C^{12}(H^2O^2)^3(HCl)^3,$$

et la transformation de cet éther donne naissance au phénose. Mais ce composé n'est pas fermentescible.

C'est en vertu d'une relation plus régulière que la mannite et la dulcite, dans des conditions d'oxydation ou de fermentation, peuvent être changées en des glucoses correspondants :

$$C^{12}H^{14}O^{12} + O^2 = C^{12}H^{12}O^{12} + H^2O^2.$$

Mais en général les glucoses préexistent dans les êtres vivants, ou sont formés par le dédoublement de principes immédiats naturels.

Rappelons enfin que le *dialdéhyde glycérique*, $(C^6H^6O^6)^2$, offre la formule d'un glucose; et que l'action de l'hydrogène passant sur les glucoses développe de l'alcool isopropylique, $C^6H^8O^2$, c'est-à-dire un dérivé normal de la glycérine. Il y a là le point de départ de découvertes nouvelles.

Entrons maintenant dans le détail de l'histoire des glucoses.

§ 2. — **Glucose ordinaire** ou **sucre de raisin** : $C^{12}H^{12}O^{12}$.

1. Le glucose ordinaire est extrêmement répandu dans l'organisation des êtres vivants. Pur, il constitue la matière sucrée des raisins secs et celle de l'urine des diabétiques; associé au lévulose, il forme la matière sucrée de la plupart des fruits acides et notamment des raisins, pris dans leur état de maturité; il fait aussi partie du miel.

Le même glucose résulte du dédoublement du sucre de canne, de l'amygdaline, de la salicine et des substances analogues. Le glucose ordinaire dérive également de la transformation que le tréhalose et le mélézitose éprouvent sous l'influence des acides.

Enfin il peut être formé artificiellement par l'action de l'acide sulfurique étendu sur l'amidon, sur le ligneux, sur la matière glycogène hépatique, sur la tunicine, sur la chitine, etc., c'est-à-dire sur un grand nombre des principes les plus essentiels parmi ceux qui constituent la trame des tissus végétaux et animaux.

2. *Préparation*.— On prépare le glucose dans les arts au moyen de la fécule et de l'acide sulfurique. A cet effet, on mélange 1 partie d'acide avec 150 fois son poids d'eau, on porte la liqueur à l'ébullition et on y incorpore peu à peu 50 parties de fécule, délayée dans 50 parties d'eau tiède. On fait bouillir une demi-heure; on sature l'acide par la craie; on décante la liqueur claire; on la filtre sur du noir animal et on l'évapore au moyen de la vapeur d'eau, jusqu'à ce qu'elle marque 40° Baumé; par refroidissement, le glucose cristallise en masse granuleuse.

Pour le purifier, il faut le faire recristalliser dans l'alcool.

Si l'on veut extraire le sucre de l'urine diabétique, on évapore au bain-marie, on verse sur le sirop obtenu un peu d'alcool; le glucose ne tarde pas à cristalliser. Dans ce traitement on obtient souvent, au lieu de glucose pur, une combinaison de glucose et de chlorure de sodium.

3. *Propriétés*. — Le glucose ordinaire se présente sous la forme de

cristaux, assemblés en mamelons ou en choux-fleurs, généralement opaques et mal définis. Il est inodore. Sa saveur est d'abord piquante et farineuse, puis elle devient faiblement sucrée ; elle est beaucoup moins prononcée que celle du sucre de canne, car il faut 2 fois 1/2 plus de glucose que de sucre de canne pour sucrer au même degré le même volume d'eau. Ses cristaux renferment 2 équivalents d'eau de cristallisation. Ils sont inaltérables à l'air. Leur densité est 1,55.

Le glucose est fort soluble dans l'eau, moins cependant que le sucre de canne, car il exige 1 1/3 de son poids d'eau froide pour se dissoudre, et sa dissolution s'opère lentement. Les dissolutions aqueuses de glucose peuvent être amenées à l'état sirupeux, sans cristalliser tout d'abord. En général, les cristaux ne se forment que sous l'influence d'un repos prolongé.

1 partie de glucose anhydre se dissout à 17° dans 50 parties d'alcool (0,837), et dans 4,6 parties du même alcool bouillant. Elle se dissout à froid dans 9,7 parties d'alcool d'une densité 0,880, et dans 0,73 du même alcool bouillant.

Le pouvoir rotatoire du glucose ordinaire, rapporté à la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$ et aux dissolutions aqueuses, est dextrogyre et représenté par le nombre suivant :

$$(\alpha j) = +\ 57°6.$$

Il varie peu avec la température et n'est guère influencé par les acides. Pour observer ce pouvoir avec la valeur constante qui vient d'être signalée, il faut attendre quelques heures après la dissolution complète du glucose dans l'eau, dans le cas où l'on opère à froid ; ou bien faire bouillir la liqueur pendant quelques minutes. Sans ces précautions, on trouve dans les premiers moments qui suivent la dissolution un pouvoir rotatoire presque double (104°), mais qui diminue graduellement jusqu'à la limite indiquée.

Le glucose cristallisé se ramollit à 60°, fond vers 70 ou 80°, et perd ensuite ses 2 équivalents d'eau de cristallisation.

Si on le déshydrate lentement, en se bornant à le maintenir vers 60° dans un courant d'air, il peut être ensuite porté à 100° sans entrer en fusion.

4. *Réactions.* — *Chaleur.* — Le glucose commence à se décomposer, lorsqu'on le maintient vers 170° pendant quelque temps; il perd les éléments de l'eau et se change en *glucosane*, $C^{10}H^{10}O^{10}$:

$$\underset{\text{Glucose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}} = \underset{\text{Glucosane.}}{C^{12}H^{10}O^{10}} + H^2O^2.$$

La glucosane est amorphe, incolore, dextrogyre, non fermentes

cible directement; mais elle se change en glucose par l'action des acides étendus.

Sous l'influence d'une température plus haute, le glucose perd de nouveau les éléments de l'eau et donne naissance d'abord à des produits condensés bruns, solubles dans l'eau (composés caraméliques), puis à des produits noirs insolubles, de nature ulmique; enfin à un charbon, encore hydrogéné. A la fin de la réaction, l'eau qui se dégage est accompagnée par de petites quantités d'acide acétique, de liquides pyrogénés odorants, d'acide carbonique, d'oxyde de carbone, de gaz des marais, etc.

5. *Hydrogène.* — Sous l'influence de l'hydrogène naissant (amalgame de sodium) le glucose fournit de la mannite;

$$C^{12}H^{12}O^{12} + H^2 = C^{12}H^{14}O^{12}.$$

En même temps il se forme une proportion notable d'alcool isopropylique, $C^6H^8O^2$, et quelques traces d'aloool ordinaire, $C^4H^6O^2$.

6. *Oxygène.* — Le glucose oxydé doit fournir divers aldéhydes et acides, que nous n'énumérerons pas.

Signalons seulement les faits observés. 1° Traité avec ménagement par l'acide nitrique étendu, le glucose donne naissance à l'acide saccharique:

$$C^{12}H^{12}O^{12} + 3O^2 = C^{12}H^{10}O^{16} + H^2O^2.$$

Mais, pour peu que l'on prolonge trop la réaction, on obtient de l'acide oxalique, $C^4H^2O^8$, en vertu d'une oxydation plus profonde.

2° On obtient également de l'acide oxalique, ou plutôt un oxalate, lorsqu'on chauffe le glucose avec la chaux sodée vers 200°.

3° Chauffé avec le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique étendu, le glucose se transforme en acide formique, $C^2H^3O^4$, et en acide carbonique.

4° Le glucose est un corps tellement oxydable que ses solutions alcalines absorbent rapidement l'oxygène de l'air, en donnant naissance à des acides bruns.

5° Il réduit à l'ébullition les solutions de chlorure d'or, de nitrate d'argent, de bichlorure de mercure, d'acétate de cuivre, etc. Mais c'est surtout en présence des alcalis que l'action oxydante des oxydes métalliques sur le glucose devient caractérisée. Deux de ces réactions, celles des sels de cuivre et des sels de bismuth sont usitées pour reconnaître le glucose, en raison de leur grande sensibilité.

7. *Analyse du glucose.* — La solution alcaline d'oxyde de cuivre dans l'acide tartrique est surtout employée à cette fin. Pour l'obtenir, on

dissout, d'une part, dans 160 grammes d'eau 40 grammes de sulfate de cuivre cristallisé; et, d'autre part, dans 300 grammes d'eau tiède 75 grammes de carbonate de soude cristallisé et 100 grammes de crème de tartre; on ajoute à la solution environ 600 cent. cubes d'une lessive de soude caustique, d'une densité égale à 1,12. Cette liqueur est réduite déjà à froid par le glucose, mais elle l'est surtout à l'ébullition et avec une extrême sensibilité.

Elle peut être employée pour titrer cette substance, en versant goutte à goutte la solution sucrée dans 10 cent. cubes de la liqueur cupropotassique, à l'ébullition et jusqu'à décoloration.

Une réduction analogue peut d'ailleurs être produite par divers autres corps, tels que les aldéhydes, l'acide urique, le tannin, etc.

On peut aussi doser le glucose en déterminant le pouvoir rotatoire, lequel est proportionnel au poids de matière active contenu dans un volume donné de la dissolution; il ne change pas par l'action d'un acide étendu.

Enfin on peut doser le glucose par la fermentation alcoolique, en mesurant le volume de l'acide carbonique dégagé sous l'influence de la levûre de bière. Ce volume (augmenté du volume de la liqueur aqueuse, qui est saturée de gaz), exprimé en centimètres cubes et multiplié par 4, fournit approximativement le nombre de milligrammes de glucose préexistant.

8. *Composés alcalins.*—Le glucose forme avec les bases divers composés, analogues aux alcoolates. Ainsi l'on obtient.

Le glucoside barytique. . . . . $2C^{12}H^{12}O^{12}, 3BaO + 4Aq.$

Le glucoside calcique. . . . . $2C^{12}H^{12}O^{12}, 3CaO + 4Aq.$

sous la forme de précipités blancs, très-altérables, en dissolvant à froid les terres alcalines dans une solution de glucose et en précipitant par l'alcool.

Le glucoside potassique peut être préparé d'une manière analogue.

La solution de glucose ne précipite ni l'acétate de plomb tribasique, ni l'acétate de plomb ammoniacal ; mais si l'on ajoute à cette solution de l'acétate de plomb, puis de l'ammoniaque, jusqu'à ce qu'il se forme un précipité, on obtient un *glucoside plombique* :

$$C^{12}H^{9}Pb^{3}O^{12} + 4Aq.$$

Tous ces composés se forment seulement à une basse température. Pour peu qu'on échauffe les liqueurs, elles jaunissent aussitôt; puis elles prennent une teinte brune très-sensible. Il se forme par là des acides particuliers.

Une solution de glucoside de chaux ou de baryte, abandonnée à elle-même à la température ordinaire, perd peu à peu sa réaction alcaline et renferme alors du glucate de chaux ou de baryte. L'*acide glucique* répond à la formule $C^{24}H^{18}O^{18}$, c'est-à-dire qu'il semble résulter de la déshydratation du glucose.

9. *Composés salins.* — Le glucose s'unit avec divers sels, en formant des composés analogues à ceux que l'alcool contracte avec certains chlorures, azotates, etc.

Signalons seulement le glucoside de sel marin :

$$2C^{12}H^{12}O^{12}, NaCl + 2Aq.$$

lequel cristallise en gros prismes d'apparence rhomboédrique, mais qui dérivent en réalité du système hexagonal.

10. *Composés acides.* — Le glucose, chauffé vers 100 à 120° avec les acides organiques, acétique, butyrique, stéarique, tartrique, citrique, s'y combine en donnant naissance à des corps neutres, comparables aux dérivés de la glycérine et de la mannite, et qui seront décrits plus loin.

Traité à froid par l'acide nitrique fumant, il forme un glucoside nitrique.

L'acide sulfurique concentré à froid donne naissance à un acide glucoso-sulfurique. Mais pour peu que l'on élève la température, le glucose se carbonise, avec dégagement d'acide sulfureux.

L'acide chlorhydrique concentré paraît d'abord sans action à froid ; mais au bout de quelques semaines, le glucose est détruit et changé en matières ulmiques. Le même changement s'opère plus rapidement à l'ébullition.

§ 5. — **Fermentations du glucose.**

1. *Fermentation alcoolique.* — Le glucose est très-sensible à l'action des ferments. Mis en contact avec la levûre de bière, il se change en alcool et en acide carbonique (p. 155) :

$$\underset{\text{Glucose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}} = \underset{\text{Alcool.}}{2C^4H^6O^2} + 2C^2O^4.$$

Il se produit en même temps 3 à 4 centièmes de glycérine et 0,6 à 0,7 d'acide succinique.

La réaction s'opère pour le mieux à une température de 25 à 30° ;

elle a lieu avec dégagement de chaleur, comme tout le monde l'a remarqué dans la fabrication du vin. 1 équivalent de glucose, en éprouvant la fermentation alcoolique, donne naissance à 71,000 calories environ.

La levure de bière employée dans cette expérience est un végétal cellulaire (*mycoderma cerevisiæ*), qui se transforme pendant l'opération, en donnant naissance dans ses tissus à une certaine quantité de cellulose. Si la liqueur renferme des matières albuminoïdes et des phosphates, capables de servir d'aliments à la levûre, celle-ci se multiplie, comme le prouve la fabrication de la bière. Sinon elle perd son activité en se transformant; il ne se dégage pas trace d'azote dans une fermentation normale. La fermentation alcoolique est arrêtée par la présence de tous les corps capables de suspendre ou d'anéantir la vie végétale (sels métalliques, produits empyreumatiques, etc.)

On peut obtenir de l'alcool au moyen du glucose sans levûre de bière, en le mettant en présence d'une matière animale et du bi-carbonate de soude, vers 35°. Si l'on évite la présence de l'air, il ne se forme pas de levûre, mais des granulations moléculaires d'un aspect particulier. La proportion d'alcool obtenue dans ces conditions ne dépasse pas 10 à 12 centièmes.

2. *Fermentation lactique.* — Le glucose, abandonné avec un mélange de caséine et de carbonate de chaux, se change en lactate de chaux :

$$C^{12}H^{12}O^{12} = 2C^6H^6O^6.$$

La formation de l'acide lactique a même lieu sans le concours d'un alcali; mais dans ce cas elle ne tarde pas à s'arrêter. Cette fermentation paraît déterminée par un mycoderme spécial, formé de petits globules ou d'articles très-courts, beaucoup plus petits que ceux de la levûre de bière.

3. *Fermentation butyrique.* — Lorsque la fermentation lactique se prolonge, le lactate de chaux se transforme à son tour en butyrate. La fermentation butyrique serait déterminée sous l'influence d'un infusoire, formé de baguettes cylindriques de longueur de 0m 002 à 0m02. Cet infusoire semble représenter la première phase du développement d'un mycoderme. La transformation du glucose en acide butyrique répond à l'équation suivante :

$$C^{12}H^{12}O^{12} = C^8H^8O^4 + 2C^2O^4 + 2H^2.$$

4. *Fermentation visqueuse.* — Dans la fermentation lactique, si la liqueur devient acide, on voit apparaître de la mannite. Mais la for-

mation de cette substance répond à une fermentation spéciale, développée sous l'influence d'un ferment végétal. Elle s'accomplit surtout dans une solution sucrée additionnée de blanc d'œuf. La formation de la mannite, corps plus hydrogéné que le glucose, est corrélative de celle de l'acide carbonique, plus oxygéné.

En même temps et en poids presque égal, se forme une matière gommeuse, très-soluble dans l'eau, précipitable par l'alcool, dextrogyre, sans action sur le tartrate cupropotassique; cette matière ne fournit pas d'acide mucique, ce qui la distingue des gommes proprement dites.

Telles sont les principales fermentations du glucose.

Exposons maintenant la théorie générale de ses dérivés.

§ 4. — Dérivés du glucose en général.

La théorie des dérivés du glucose est facile à construire, en envisageant le glucose comme un alcool polyatomique.

Admettons qu'il représente un alcool hexatomique : un dérivé quelconque du glucose peut être formé par la superposition de 1, 2, 3, 4, 5, 6 des réactions d'un alcool monoatomique :

$$D = H + (B^{I}-C^{I}) + (B^{II}-C^{II}) + (B^{III}-C^{III}) + (B^{IV}-C^{IV}) + (B^{V}-C^{V}) + (B^{VI}-C^{VI}).$$

Cet algorithme exprime la loi qui préside à la formation des combinaisons du glucose avec les acides, avec les alcools, avec les aldéhydes, avec l'ammoniaque, ainsi qu'à la formation de ses dérivés par déshydratation, oxydation ou réduction.

Les combinaisons du glucose avec les acides, les alcools, les phénols, les aldéhydes, formées avec séparation des éléments de l'eau, portent le nom de *glucosides*.

Un certain nombre de ces glucosides peuvent être obtenus synthétiquement. Cette même classe comprend aussi de nombreux principes naturels, que l'art n'a pas encore réussi à reproduire, mais dont la constitution est en harmonie avec la théorie générale. C'est en la prenant pour guide que nous allons exposer l'histoire des glucosides, tant naturels qu'artificiels.

§ 5. — Combinaisons du glucose avec les acides.

Les combinaisons que le glucose forme avec les acides résultent de l'union directe de leurs composants. Cette union s'opère avec

élémination des éléments de l'eau, vers 100 à 120°, quoiqu'avec plus de difficulté que la formation des corps gras neutres. Elle s'effectue mieux avec les acides organiques anhydres qu'avec les acides monohydratés. Les chlorures acides sont également efficaces pour la réaliser.

Dans les principes auxquels elle donne naissance, les propriétés de l'acide et celles du sucre générateur deviennent latentes et ne peuvent reparaître que par suite de la fixation des éléments de l'eau. On sait que tel est le caractère le plus essentiel des composés mannitiques et des corps gras neutres, celui qui les assimile le plus étroitement aux éthers proprement dits; il appartient également aux combinaisons des matières sucrées avec les acides.

En effet, la formation et le dédoublement de ces combinaisons s'opèrent sous les mêmes influences et dans les mêmes conditions que celles des corps gras neutres; les propriétés chimiques et physiques de ces deux groupes de principes complexes sont semblables, si ce n'est que les glucosides s'altèrent bien plus facilement sous l'influence de la chaleur et des alcalis.

Un tel défaut de stabilité mérite d'être remarqué, parce qu'il oppose un grand obstacle à la formation artificielle des glucosides, obtenus dans des conditions très-voisines de leur altération; il nuit aussi à la netteté des dédoublements. Ceux-ci notamment ne peuvent guère être effectués avec sécurité par les alcalis, mais seulement par les acides étendus, et parfois au moyen de certains ferments. De là résulte souvent quelque incertitude sur la nature véritable des sucres préexistants dans les combinaisons naturelles, attendu que ces sucres sont modifiables par les acides et par les ferments. Observons en outre que plusieurs glucosides dérivent de la glucosane $C^{12}H^{10}O^{20}$, c'est-à-dire que dans leur formation il s'élimine H^2O^2 de plus que dans la formation d'un glucoside normal. Cette particularité a déjà été signalée dans l'étude des dérivés mannitiques (p. 315).

Voici les principaux glucosides artificiels.

I. — *Glucoside distéarique* : $C^{12}(H^2O^2)^3(C^{16}H^{36}O^3)^2$.

1. Ce corps s'obtient en chauffant à 120°, pendant 50 à 60 heures, un mélange d'acide stéarique et de glucose, préalablement déshydraté. On l'extrait et on le purifie en suivant la même marche que pour la monostéarine.

2. C'est une substance neutre, solide, incolore, cireuse, semblable à la stéarine; sa fusibilité est analogue à celle de cette dernière matière. Sous le microscope, elle présente l'aspect de fines granulations.

Elle est très-soluble dans l'éther, soluble dans l'alcool absolu, insoluble dans l'eau. Toutefois, si on l'agite avec ce dernier menstrue, elle fournit une liqueur opalescente, semblable à une émulsion faible.

3. Le glucoside stéarique réduit le tartrate cupropotassiqne. Au contact de l'acide sulfurique concentré, il prend immédiatement une coloration rougeâtre, qui devient presque aussitôt violacée, puis noirâtre.

Traité par un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique, avec le concours d'une douce chaleur, il se décompose lentement et produit de l'éther stéarique, un glucose fermentescible et quelques flocons de matières humoïdes.

II. — *Glucoside dibutyrique :* $C^{12}(H^2O^2)^3(C^8H^8O^4)^2$.

Ce corps se prépare comme le précédent. C'est un liquide neutre, oléagineux, épais, jaunâtre, très-soluble dans l'eau. Il est excessivement amer. Il tache le papier d'une manière permanente, à la façon des huiles.

Il réduit le tartrate cupropotassique et noircit au contact de l'acide sulfurique concentré. L'acide étendu le résout à une douce chaleur en acide butyrique avec formation d'acide butyrique et d'un glucose fermentescible.

III. — *Glucoside acétique.*

Ce corps s'obtient au moyen de l'acide acétique cristallisable, ou mieux au moyen de l'acide acétique anhydre. C'est un liquide neutre, huileux, très-amer, soluble dans l'éther, l'alcool et l'eau, etc.

En traitant le glucose par le chlorure acétique, on obtient un *glucoside acétochlorhydrique*, cristallisable.

IV. — *Glucoside dibenzoïque* : $C^{12}(H^2O^2)^3(C^{14}H^6O^4)^2$

C'est un liquide neutre, peu fluide, doué d'un goût piquant et un peu amer. Traité par un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique à une douce chaleur, il se dédouble en glucose et éther benzoïque.

V. — *Glucoside nitrique.*

Ce corps se prépare en dissolvant le glucose déshydraté dans

l'acide nitrique fumant. On l'extrait et on le purifie comme la mannite nitrique (p. 315). Il est cristallisable.

VI. — *Les acides glucososulfurique, glucosophosphorique et glucosocitrique,*

Se préparent comme les acides éthérés correspondants; mais on les obtient seulement en petite quantité. Certains acides de cette catégorie existent probablement dans les jus de fruits et autres liquides naturels.

VII. — *Acide glucosotétratartrique*, $C^{12}(H^2O^2)^2(C^8H^6O^{12})^4$, quadribasique.

1. En général, l'acide tartrique manifeste une aptitude singulière à entrer en combinaison avec les matières sucrées, aptitude qu'il possède également vis-à-vis d'un grand nombre d'autres principes organiques. Ce genre d'affinité caractérise l'acide tartrique parmi les acides bibasiques, au même titre que l'acide butyrique parmi les acides monobasiques.

En raison de cette circonstance, les combinaisons de l'acide tartrique avec les sucres sont obtenues en proportion beaucoup plus considérable que celles qui dérivent des acides monobasiques.

2. Elles se préparent en chauffant l'acide tartrique à 120° pendant quinze ou vingt heures, avec le sucre qu'on veut lui combiner. On les isole et on les purifie sous la forme de sels calcaires, en suivant exactement la marche qui a été développée à l'occasion de l'acide mannitartrique (p. 318).

C'est ainsi que l'on prépare l'acide glucosotétratartrique avec le glucose ordinaire.

3. Le sel de chaux, séché à 100°, répond à la formule

$$C^{12}H^4O^4(C^8H^5CaO^{12})^4 + 2Aq.$$

4. Il réduit le tartrate cupropotassique, proportionnellement au poids du glucose dont il dérive.

Ce sel ne fermente pas au contact de la levûre de bière ; mais si on le traite à 100° par l'acide sulfurique dilué, il se résout en acide tartrique et en glucose fermentescible.

5. Un acide analogue ou identique avec le précédent se rencontre dans le raisin vers l'époque de sa maturation.

VIII. — *Acide glucosotrigallique* (*tannin*) : $C^{12}H^4O^4(C^{14}H^6O^{10})^3$.

1. On désigne sous le nom de *tannins* ou acides *tanniques* des composés très-répandus dans les végétaux, jouant le rôle d'acides faibles et caractérisés par deux propriétés : d'une part, ils précipitent les solutions de gélatine et des matières albuminoïdes; d'autre part, ils communiquent aux solutions ferriques une coloration noirâtre. Ce sont des corps très-altérables et très-oxydables, surtout en présence des alcalis.

Le tannin de chêne, ou acide querci-tannique, est un glucoside, résoluble en glucose et acide gallique : les autres tannins semblent posséder une constitution analogue. La synthèse de ces divers composés n'a pas été effectuée; mais on peut obtenir des liqueurs jouissant de propriétés analogues, en mélangeant des solutions de gomme et d'acide gallique. Ce mélange précipite la gélatine; tandis que ses composants ne possèdent pas la même propriété. Un mélange d'acide gallique et de gomme adragante la possède à un plus haut degré encore.

Le tannin ordinaire se rencontre dans le sumac, dans l'écorce de chêne et surtout dans la noix de galles, excroissance du *quercus infectoria*, développée sous l'influence de la piqûre d'un insecte, le *cynips gallæ tinctoriæ*.

2. *Préparation.* — Pour préparer le tannin, on concasse la noix de galles et on l'introduit dans une allonge, bouchée à l'extrémité inférieure par une mèche de coton. On place l'allonge à demi remplie sur une carafe, et l'on y verse de l'éther du commerce (lequel contient un peu d'alcool et d'eau). On bouche légèrement l'appareil et on l'abandonne à lui-même. Le lendemain, on trouve dans la carafe deux couches liquides, parfois trois. La couche inférieure, d'un brun jaunâtre, est une solution aqueuse très-concentrée de tannin, retenant un peu d'éther et d'alcool; la couche supérieure est éthérée et presque exempte de tannin. Entre les deux on observe parfois une couche d'eau saturée d'éther.

Dans tous les cas, on décante à l'aide d'un entonnoir à robinet la couche inférieure; on la lave avec de l'éther et on l'évapore rapidement, dans une assiette placée dans une étuve.

3. Le tannin reste sous la forme d'une substance jaunâtre, amorphe, légère et boursouflée. Il est inodore, très-astringent, très-soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther pur.

Le tannin est précipité par le sel marin, l'acétate de potasse, les

acides chlorhydrique, sulfurique, phosphorique concentrés, dans ses solutions aqueuses.

4. *Chaleur.* — Le tannin chauffé fond vers 210°; il se décompose en dégageant de l'acide carbonique, du pyrogallol et en laissant un résidu humoïde.

5. *Oxygène.* — Les solutions aqueuses de tannin s'altèrent rapidement, en absorbant l'oxygène de l'air et en se colorant, avec dégagement d'acide carbonique. Il reste finalement de l'acide gallique. Cette absorption est plus rapide encore en présence des alcalis.

Le tannin, en présence de l'eau, est oxydé par l'iode; il réduit les sels d'or, d'argent, le tartrate cupropotassique, etc.

6. *Acides.*— Le tannin, bouilli avec les acides étendus, se dédouble en acide gallique et glucose cristallisable et fermentescible :

$$C^{54}H^{22}O^{34} + 4H^2O^2 = 3C^{14}H^6O^{10} + C^{12}H^{12}O^{12}.$$

Ce dédoublement indique que le tannin est un acide glucosotrigallique. L'acide gallique étant bibasique, le tannin doit être tribasique; ce que vérifie l'analyse du tannate de plomb.

Dans ces derniers temps, on a cherché à prouver par des expériences que le tannin de chêne n'est pas un glucoside mais un anhydride de l'acide gallique. Le glucose observé serait dû à un principe accidentel. C'est un point à éclaircir; mais il n'est pas douteux que la plupart des autres tannins ne soient que des glucosides.

7. *Sels.* — La solution de tannin rougit le tournesol. Le tannin forme des sels avec la plupart des bases; ces sels sont incristallisables et ils s'altèrent promptement sous l'influence de l'air. A cet ordre de composés appartiennent les précipités formés par le tannin dans les solutions d'acétate de plomb, d'émétique, de sulfate ferrique ou plutôt ferrosoferrique. Ce dernier est d'un noir bleuâtre; il constitue l'*encre* ordinaire.

8. Le tannin précipite aussi les solutions de la plupart des alcalis naturels, celles de l'amidon, de l'albumine, etc. Il coagule le sang; il forme avec une solution de gélatine un épais précipité floconneux, soluble à chaud dans un excès de gélatine. Un lambeau de peau fraîche, suspendu dans une solution de tannin, l'absorbe rapidement, en formant une combinaison rigide et imputrescible : c'est la base du procédé de *tannage des peaux.*

9. *Ferments.* — Une infusion de noix de galles, abandonnée au contact de l'air, se couvre de moisissures. Au bout de quelques mois le tannin a disparu, et on trouve seulement de l'acide gallique : c'est *la fermentation gallique.*

IX. — *Principes analogues au tannin.*

Signalons en terminant divers acides analogues aux tannins, savoir :

L'acide *cachoutannique*, substance brune que l'eau froide enlève au cachou (extrait de l'*acacia catéchu*) ;

L'*acide catéchique*, $C^{34}H^{18}O^{14}$, principe cristallisable contenu dans le cachou, lequel précipite les sels ferriques en noir verdâtre, mais n'agit pas sur la gélatine;

L'*acide morintannique*, $C^{36}H^{16}O^{20}$, poudre jaune cristallisée qui constitue la matière colorante du bois jaune (morus tinctoria); ce corps précipite la gélatine et précipite aussi les sels ferriques en vert.

L'*acide cafétannique*, $C^{28}H^{16}O^{14}$, retiré du café sous la forme d'une masse jaunâtre, astringente, acidule, très-soluble; il ne précipite pas la gélatine, mais il colore en vert les sels ferriques.

L'*acide quinotannique*, $C^{84}H^{48}O^{42}$, extrait des écorces de *china nova* et *china regia*. C'est une masse amorphe, astringente, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Ce corps précipite la gélatine et précipite les sels de fer en vert. Il se dédouble en *rouge cinchonique* et *glucose*.

$$C^{84}H^{48}O^{42} = C^{12}H^{12}O^{12} + 3C^{24}H^{12}O^{10}.$$

§ 6. — **Combinaisons du glucose avec les alcools.**

Le glucose ne s'unit pas seulement aux acides, mais en sa qualité d'alcool polyatomique il peut encore s'unir avec les autres alcools, et de plus il peut s'unir à la fois aux acides et aux alcools.

Ces combinaisons peuvent être ramenées à trois types généraux, savoir : les types simples, formés par l'association de deux alcools distincts; les polyglucosides proprement dits, ou dérivés par déshydratation; enfin les types mixtes, dérivés de l'union du glucose avec un alcool et un acide simultanément, ou bien avec un alcool, ou bien avec un alcool et un aldéhyde, etc., etc.

I. *Types simples.* — Chaque alcool engendre en général diverses séries de glucosides, correspondantes aux combinaisons dérivées des acides. On peut rapporter à ces types les composés suivants :

Glucosides primaires normaux :

Glucoside saligénique (salicine).	$C^{12}H^{10}O^{2}(C^{14}H^{8}O^{4})$,
Glucoside hydroquinonique (arbutine)	$C^{12}H^{10}O^{10}(C^{12}H^{6}O^{4})$,
Glucoside eucalynique (mélitose)..	$C^{12}H^{10}O^{10}(C^{12}H^{12}O^{12})$,
Glucoside lévulosique (sucre de cannes).. . . .	$C^{12}H^{10}O^{10}(C^{12}H^{12}O^{12})$.

Tous ces corps jouent le rôle d'alcools polyatomiques :

Éthyglucose. $C^{12}H^{6}O^{6}(-)(C^{4}H^{6}O^{2})^{2}$.

II. *Polyglucosides et dérivés par déshydratation* — Le glucose doit engendrer par déshydratation :

1° Des corps renfermant le même nombre d'équivalents de carbone :

Glucose.	$C^{12}H^{12}O^{12}$	Alcool hexatomique.
Glucosane.	$C^{12}H^{10}O^{10}(-)$	Alcool pentatomique,
. . . .	$C^{12}H^{8}O^{8}(-)(-)$	Alcool tétratomique.
. . . . , ...	. . . .	. . . .

2° Des *diglucosides simples*, c'est-à-dire des corps dérivés de deux molécules de glucose, combinées entre elles à la façon de deux alcools :

	$C^{12}H^{10}O^{10}(C^{12}H^{12}O^{12})$	ou	$C^{24}H^{20}O^{20}$.
Dextrine (?).	$C^{12}H^{10}O^{10}(C^{12}H^{10}O^{10})(-)$	ou	$C^{24}H^{22}O^{22}$.

Ces glucosides doivent jouer le rôle d'alcools polyatomiques, ce que l'expérience vérifie;

3° *Des triglucosides simples*, c'est-à-dire des corps dérivés de trois molécules de glucose, par voie de combinaison successive :

	$C^{12}H^{10}O^{10}(C^{24}H^{22}O^{22})$	ou	$C^{36}H^{32}O^{32}$.
Amidon (?).	$C^{12}H^{10}O^{10}(C^{24}H^{20}O^{20})$	ou	$C^{36}H^{30}O^{30}$.

Ces corps jouent encore le rôle d'alcools polyatomiques.

4° *Des tétraglucosides* et des *glucosides simples* d'un ordre plus élevé.

Tels paraisent être la cellulose, la tunicine, les principes ligneux, etc.

III. *Types mixtes*, — Le glucose, en sa qualité d'alcool polyatomique, peut être combiné à la fois à un acide et à un alcool.

Une immense variété de composés complexes prennent ainsi naissance. Mais, au lieu de les rattacher directement au glucose, il est en général plus naturel de regarder ces corps comme dérivés d'un premier glucoside, formé par l'association d'un alcool avec le glucose.

1° Citons quelques exemples, en commençant par les *monoglucosides complexes :*

Glucoside saligénique et benzoïque (populine) :

$$C^{12}H^{8}O^{8}(C^{14}H^{6}O^{4})(C^{14}H^{6}O^{4});$$

Ce corps dérive plus immédiatement du glucoside saligénique (salicine).

Glucoside phloroglucique et phlorizique (phlorizine) :

$$C^{12}H^{8}O^{8}(C^{12}H^{6}O^{6})(C^{18}H^{10}O^{6})\,;$$

Ce corps dérive plus immédiatement de la phloroglucine phlorétique (phlorétine).

2° *Diglucosides complexes.* — Une molécule de glucose se trouve saturée à la fois par une autre molécule de glucose, jouant le rôle d'alcool, et par une ou plusieurs molécules d'acide. Tel est le glucoside lévulosique et tétranitrique :

$$C^{12}H^{2}O^{2}(C^{12}H^{12}O^{12})(AzHO^{6})^{4};$$

Ce corps dérive plus immédiatement du glucoside lévulosique (sucre de canne).

On voit comment les types mixtes comprennent les composés dérivés de plusieurs molécules de glucose, unies à un acide. Cette union peut avoir lieu, d'ailleurs, soit immédiatement, soit par l'intermédiaire d'un polyglucoside proprement dit. La théorie indique en effet l'existence de ces deux ordres de polyglucosides.

Voici l'exemple d'un dérivé immédiat, capable de reproduire plusieurs molécules de glucose du premier coup :

Acide amygdalique. . . . $C^{12}(H^{2}O^{2})^{4}(C^{12}H^{10}O^{10})(C^{16}H^{8}O^{6})$;

corps dérivé de l'acide benzylaloformique, $C^{16}H^{8}O^{6}$, et de deux molécules de glucose. De même

Convolvuline. . . . . . . $C^{12}(H^{2}O^{2})^{3}(C^{12}H^{10}O^{10})(C^{12}H^{10}O^{10})(C^{26}H^{24}O^{6})$,

dérivée de l'acide convolvulinolique, $C^{26}H^{24}O^{6}$, et de trois molécules de glucose.

Voici au contraire les exemples de dérivés immédiats d'un polyglucoside proprement dit et d'un acide :

Dextrine nitrique, cellulose nitrique, etc.

Exposons l'histoire de quelques-uns de ces composés.

§ 7. — **Types simples.**

I. — *Ethylglucose* : $C^{12}(H^{2}O^{2})^{3}(C^{4}H^{6}O^{2})^{2}$ (—) ou $C^{20}H^{18}O^{10}$.

1. C'est le seul composé artificiel qui ait été préparé jusqu'ici par l'union du glucose avec un alcool.

Ce composé se prépare comme l'éthylmannite et la diéthyline, c'est-à-dire en chauffant à 100° pendant plusieurs jours un mélange de sucre de canne, d'éther bromhydrique et de potasse. On ouvre le tube, on en agite le contenu avec de l'éther, on évapore la solution éthérée et on dessèche le produit dans le vide, avec le concours d'une légère chaleur.

2. On obtient ainsi une huile assez colorée, presque insoluble dans l'eau, douée d'un goût amer et d'une odeur faible et agréable, analogue à celle du vieux papier. Cette huile est complétement fixe.

3. L'éthylglucose réduit le tartrate cupropotassique. Traité par l'acide sulfurique dilué, avec le concours du temps et d'une douce chaleur, il se décompose en régénérant de l'alcool, un glucose fermentescible et quelques flocons bruns et humoïdes.

4. Parmi les principes naturels dont la constitution paraît être analogue à celle de l'éthylglucose, on a déjà indiqué plus haut la salicine, l'arbutine, le mélitose et le sucre de canne. On peut encore ranger ici de nombreux principes, très-répandus dans les végétaux, tels que l'esculine, la phillyrine, la fraxine, la convallarine, la digitaline, etc., tous décomposables par hydratation, avec formation de sucre et d'une substance neutre. On va donner quelque détails sur les plus intéressants.

II. — *Salicine* ou *glucoside saligénique :* $C^{12}H^{10}O^{10}(C^{14}H^{8}O^{4})$, ou $C^{26}H^{18}O^{14}$.

1. La salicine est un principe amer et cristallisable, contenu dans différentes espèces de saules, de trembles, de peupliers. Elle existe aussi dans le castoréum.

2. Pour la préparer, on épuise l'écorce de saule par l'eau bouillante, on concentre, on fait digérer avec de la litharge. On filtre ensuite et on évapore en consistance de sirop : la salicine se sépare ; on la fait recristalliser.

3. La salicine se présente en aiguilles brillantes, moyennement solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Elle dévie à droite le plan de polarisation. Sa saveur est fort amère.

4. *Oxygène.* — Traitée par l'acide nitrique dilué à froid, la salicine se change d'abord en *hélicine*, principe cristallisable :

$$C^{26}H^{18}O^{14} + O^2 = C^{26}H^{16}O^{14} + H^2O^2,$$

c'est-à-dire

$$C^{12}H^{10}O^{10}(C^{14}H^{8}O^{4}) + O^2 = C^{12}H^{10}O^{10}(C^{14}H^{6}O^{4}) + H^2O^2.$$

C'est l'aldéhyde de la salicine envisagé comme alcool, ou plus exactement le glucoside dérivé de l'aldéhyde salicylique.

Si l'on pousse l'oxydation plus loin, la salicine se dédouble en s'oxydant. Par exemple, la salicine chauffée avec une solution étendue de bichromate de potasse et d'acide sulfurique produit de l'*aldéhyde salicylique*, de l'*acide formique* et de l'acide carbonique :

$$C^{12}H^{10}O^{10}(C^{14}H^{8}O^{4}) + 10O^{2} = C^{14}H^{6}O^{4} + 3C^{2}H^{2}O^{4} + 3C^{2}O^{4} + 3H^{2}O^{2}.$$

Fondue avec l'hydrate de potasse, la salicine s'oxyde, avec dégagement d'hydrogène et production d'*acide salicylique* et d'*acide oxalique :*

$$C^{12}H^{10}O^{10}(C^{14}H^{8}O^{4}) + 8KHO^{2} = C^{14}H^{4}K^{2}O^{6} + 3C^{4}K^{2}O^{8} + 11H^{2}.$$

Bouillie avec l'acide nitrique concentré, la salicine donne naissance à l'*acide oxalique* et à de l'*acide nitrosalicylique*, $C^{14}H^{5}(AzO^{4})O^{6}$; ce dernier, par une réaction plus prolongée, se change en *phénol trinitré :*

$$\underset{\text{Acide nitrosalicylique.}}{C^{14}H^{5}(AzO^{4})O^{6}} + \underset{\text{Acide nitrique.}}{2AzHO^{6}} = \underset{\text{Phénol trinitré.}}{C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{2}} + C^{2}O^{4} + 2H^{2}O^{2}.$$

5. *Chlore.* — Le chlore, en agissant sur la salicine délayée dans l'eau, fournit des dérivés par substitution, précisément comme avec les éthers composés :

$$C^{12}H^{10}O^{10}(C^{14}H^{7}ClO^{4}) \qquad C^{12}H^{10}O^{10}(C^{14}H^{6}Cl^{2}O^{4}).$$

Ces dérivés se dédoublent sous l'influence des réactifs, comme la salicine elle-même.

6. *Acides.* — Les acides donnent lieu avec la salicine à trois ordres de réactions différentes, savoir : combinaisons, dédoublements, déshydratations.

1° *Combinaisons.* — L'acide acétique et les acides organiques analogues, chauffés à 100° avec la salicine, s'y combinent peu à peu, en formant des composés neutres : ce qui justifie le caractère d'alcool attribué à cette substance. On peut aussi obtenir des composés analogues en faisant agir sur la salicine des chlorures acides, le chlorure acétique par exemple.

2° *Dédoublements* et *déshydratation.* — La salicine, bouillie avec les acides sulfurique et chlorhydrique très-étendus, se dédouble en saligénine et glucose ordinaire :

$$C^{10}H^{10}O^{10}(C^{14}H^{8}O^{4}) + H^{2}O^{2} = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{14}H^{8}O^{4}.$$

Ce dédoublement est toujours compliqué par la déshydratation d'une certaine proportion de salicine, changée en *salirétine*, anhydride résineux, dérivé de plusieurs molécules de saligénine.

7. *Alcalis.* — La salicine paraît s'unir aux alcalis, à la façon des alcools. Elle forme en particulier un composé plombique, que l'on obtient en précipitant la dissolution de salicine par l'acétate de plomb ammoniacal. Elle n'est précipitée ni par l'acétate neutre, ni par l'acétate tribasique.

8. *Ferments.* — Le dédoublement le plus net que la salicine puisse éprouver est celui que l'*émulsine* lui fait subir (p. 302). Sous l'influence de ce ferment, elle se dédouble, en effet, en *saligénine* et *glucose* ordinaire :

$$C^{12}H^{10}O^{10}(C^{14}H^{8}O^{4}) + H^{2}O^{2} = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{14}H^{8}O^{4}.$$

III. — *Arbutine* ou *glucoside hydroquinonique :*

$$C^{12}H^{10}O^{10}(C^{12}H^{6}O^{4}) \quad \text{ou} \quad C^{24}H^{16}O^{14}.$$

1. L'arbutine est contenue dans les feuilles de l'*arctostaphylos uva ursi.*

On l'extrait en épuisant les feuilles par l'eau bouillante ; on ajoute du sous-acétate de plomb à la liqueur chaude, tant qu'il se forme un précipité : on filtre et l'on évapore en consistance de sirop clair. L'arbutine se sépare. On la fait recristalliser dans l'eau bouillante, en présence du noir animal.

2. Elle se présente en aiguilles groupées sous forme d'aigrettes. Elle est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. L'émulsine et l'acide sulfurique étendu la dédoublent en *hydroquinon* et *glucose* :

$$C^{12}H^{10}O^{10}(C^{12}H^{6}O^{4}) + H^{2}O^{2} = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{12}H^{6}O^{4}.$$

IV. — *Saccharoses.*

Ces corps dérivés de deux glucoses, seront étudiés dans le chapitre suivant.

§ 8. — Types mixtes dérivés d'un glucose, d'un alcool et d'un acide.

I. — *Populine* ou *glucoside saligénique et benzoïque :*

$$C^{12}H^{8}O^{8}(C^{14}H^{8}O^{4})(C^{14}H^{6}O^{4}) \quad \text{ou} \quad C^{40}H^{22}O^{16}.$$

1. La populine est contenue dans l'écorce et dans les feuilles du

tremble (*populus tremula*). On épuise par l'eau bouillante, on précipite la solution chaude par un excès de sous-acétate de plomb, et l'on évapore en consistance de sirop la liqueur filtrée; la populine se sépare. On la fait recristalliser dans l'eau bouillante, avec un peu de noir animal.

2. Elle se présente en aiguilles incolores, fines et soyeuses, d'une saveur sucrée. Elle se dissout dans 1,900 parties d'eau à 9° et dans 70 parties d'eau bouillante; elle est plus soluble dans l'alcool bouillant. Elle renferme 4 équivalents d'eau de cristallisation qu'elle perd à 100°.

3. Bouillie avec l'eau de baryte, la populine se dédouble en acide benzoïque et salicine :

$$C^{12}H^8O^8(C^{14}H^8O^4)(C^{14}H^6O^4) + H^2O^2 = C^{12}H^{10}O^{10}(C^{14}H^8O^4) + C^{14}H^6O^4.$$

Les acides la transforment en *glucose*, acide *benzoïque* et *saligénine*.

$$C^{12}H^8O^8(C^{14}H^8O^4)(C^{14}H^6O^4) + 2H^2O^2 = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{14}H^8O^4 + C^{14}H^6O^4;$$

Mais cette dernière passe en grande partie à l'état de salirétine.

Enfin la populine, oxydée avec beaucoup de ménagements, se comporte à la façon d'un alcool et perd seulement deux équivalents d'hydrogène, en se changeant en un aldéhyde complexe, la *benzohélicine* :

$$C^{12}H^8O^8(C^{14}H^8O^4)(C^{14}H^6O^4) + O^2 = C^{12}H^8O^8(C^{14}H^6O^4[-])(C^{14}H^6O^4) + H^2O^2.$$

II. — *Phlorizine* ou *glucoside phloroglucique* et *phlorétique* :

$$C^{12}H^{10}O^{10}(C^{12}H^4O^4[C^{18}H^{10}O^6]) \quad \text{ou} \quad C^{42}H^{24}O^{20}.$$

1. La phlorizine est contenue dans l'écorce des racines de pommier, de poirier, de prunier, de cerisier. Pour l'extraire, on fait bouillir cette écorce avec de l'eau; on filtre, on concentre et l'on abandonne la liqueur dans un lieu frais. La phlorizine se dépose; on la fait recristalliser en présence du noir animal.

2. Elle est constituée par des aiguilles blanches, soyeuses. Sa saveur est amère, avec un arrière-goût sucré.

Presque insoluble dans l'eau froide, elle se dissout aisément dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Elle est lévogyre. Elle renferme 4 équivalents d'eau de cristallisation.

3. Bouillie avec les acides chlorhydrique et sulfurique étendus, la phlorizine se dédouble en glucose et *phlorétine* (*phloroglucine phlorétique*) :

$$C^{12}H^{10}O^{10}(C^{12}H^4O^4[C^{18}H^{10}O^6]) + H^2O^2 = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{12}H^4O^4(C^{18}H^{10}O^6),$$

substance cristallisable, que la potasse fondante dédouble à son tour en *phloroglucine*, $C^{12}H^{6}O^{6}$, et *acide phlorétique*, $C^{18}H^{10}O^{6}$.

III. — *Quercitrin* ou *glucoside quercétique et phloroglucique* :

$$C^{12}H^{10}O^{10}(C^{12}H^{4}O^{4}[C^{34}H^{12}O^{16}]) + 2H^{2}O^{2} \quad \text{ou} \quad C^{58}H^{30}O^{34}.$$

1. Le quercitrin est contenu dans le quercitron, c'est-à-dire dans l'écorce de chêne jaune (*quercus tinctoria*), dans la rue (*ruta graveolens*), dans les câpres (bourgeons floraux du *capparis spinosa*), dans les feuilles et les fleurs du marron d'Inde.

2. Pour l'extraire, on épuise le quercitron par l'eau bouillante. Le quercitrin se dépose, par le refroidissement, sous la forme d'une poudre jaune cristalline, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool.

Les acides étendus le dédoublent, en formant de la *quercétine* et un *glucose*, qui paraît distinct du glucose ordinaire :

$$C^{12}H^{10}O^{10}(C^{12}H^{4}O^{4}[C^{34}H^{12}O^{16}]) + H^{2}O^{2} = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{12}H^{4}O^{4}(C^{34}H^{12}O^{16}).$$

3. La *quercétine* est une poudre cristalline, jaune, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. L'hydrate de potasse en fusion la dédouble en *phloroglucine*, $C^{12}H^{6}O^{6}$, et *acide quercétique*, $C^{34}H^{12}O^{16}$:

$$\underset{\text{Quercétine.}}{C^{12}H^{4}O^{4}(C^{34}H^{12}O^{16})} + H^{2}O^{2} = \underset{\text{Phloroglucine.}}{C^{12}H^{6}O^{6}} + \underset{\text{Acide quercétique.}}{C^{34}H^{12}O^{16}}.$$

4. L'acide quercétique cristallise en fines aiguilles soyeuses, solubles dans l'alcool, l'éther et l'eau bouillante.

C'est encore un principe complexe.

IV. — *Caïncine* ou *glucoside mannitique et quinovique.*

1. La caïncine ou acide caïncique peut être extraite de la racine de caïnca (*chiococca racemosa*). Elle cristallise en petites aiguilles brillantes, solubles dans 600 parties d'eau, plus soluble dans l'alcool. Les acides étendus la dédoublent en *glucose* et *quinovine*.

On a vu d'ailleurs (p. 318) que la quinovine est dédoublable en *manitane* et *acide quinovique*.

2. La caïncine offre une étroite parenté par ses dédoublements avec la *saponine*, poudre blanche non cristallisée, extraite de la saponaire (*saponaria officinalis*) et d'autres végétaux. La solution de la saponine mousse comme de l'eau de savon.

§ 9. — **Polyglucosides complexes.**

I. — *Acide amygdalique* ou *diglucoside benzylaloformique* :

$$C^{12}H^8O^8(C^{12}H^{10}O^{10})(C^{16}H^8O^6) \quad \text{ou} \quad C^{40}H^{26}O^{24}.$$

Ce corps résulte d'un premier dédoublement de l'amygdaline (v. plus loin), opéré sous l'influence d'un alcali.

L'émulsine le résout en *glucose*, *acide formique* et *aldéhyde benzoïque :*

$$\left\{\begin{array}{l} C^{12}H^8O^8(C^{12}H^{10}O^{10})(C^{16}H^8O^6) + 5H^2O^2 = 2C^{12}H^{12}O^{12} + C^{16}H^8O^6, \\ C^{16}H^8O^6 = C^{14}H^6O^2 + C^2H^2O^4. \end{array}\right.$$

II. — *Amygdaline* ou *diglucoside benzylalocyanhydrique :*

$$C^{12}H^8O^8(C^{12}H^{12}O^{12})(C^{14}H^6O^2[C^2HAz]) \quad \text{ou} \quad C^{40}H^{27}AzO^{22}.$$

1. Remplaçons dans l'acide amygdalique, l'acide générateur $C^{16}H^8O^6$, par son nitrile, $C^{16}H^7AzO^2$ (dérivé d'acide cyanhydrique et d'aldéhyde benzoïque), nous aurons la formule de l'amygdaline.

Ce principe est l'origine de l'essence d'amandes amères. En effet, ladite essence ne préexiste pas dans les amandes; mais elle résulte du dédoublement d'un principe spécial, l'amygdaline. Le même principe existe dans les amandes d'un grand nombre de fruits à noyaux, dans les feuilles du laurier-cerise, dans les jeunes pousses de différentes espèces de *prunus* et de *sorbus*, etc.

2. Pour l'extraire, on épuise par l'alcool bouillant le tourteau d'amandes amères, on distille la plus grande partie de l'alcool et l'on précipite l'extrait refroidi par l'éther; l'amygdaline se dépose. On l'exprime et on la fait recristalliser dans l'alcool. Les amandes amères en fournissent de 1 1/2 à 3 centièmes.

3. *Propriétés.* — L'amygdaline se sépare de sa solution aqueuse en belles aiguilles, renfermant 6 équivalents d'eau de cristallisation. Elle est très-soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool bouillant, peu soluble dans l'eau froide et dans l'alcool absolu froid, insoluble dans l'éther. L'amygdaline est lévogyre. Elle est neutre, fixe, inodore, amère; elle n'est pas vénéneuse à faible dose.

4. Soumise à l'action des acides étendus, à celle des ferments et spécialement à celle de l'émulsine (p. 302), l'amygdaline fixe les éléments de l'eau et produit du *glucose*, c'est-à-dire un principe

sucré et très-soluble dans l'eau; de l'*essence d'amandes amères*, c'est-à-dire un principe liquide, volatil, odorant, insoluble dans l'eau; enfin de l'*acide cyanhydrique*, c'est-à-dire un principe acide, liquide, extrêmement volatil et odorant, et vénéneux au plus haut degré. Par suite de la formation de ce dernier corps, une substance peu active sur l'économie humaine se trouve transformée en un poison violent. L'équation suivante exprime cette métamorphose :

$$C^{40}H^{27}AzO^{22} + 2H^2O^2 = 2C^{12}H^{12}O^{12} + C^{14}H^6O^2 + C^2HAz.$$

L'amygdaline, bouillie avec une solution alcaline étendue, se transforme en *acide amygdalique* et *ammoniaque :*

$$C^{40}H^{27}AzO^{22} + H^2O^2 = C^{40}H^{26}O^{24} + AzH^3.$$

Elle peut aussi se résoudre en *glucose*, *acide benzylaloformique* et *ammoniaque :*

$$C^{40}H^{27}AzO^{24} + 4H^2O^2 = 2C^{12}H^{12}O^{12} + C^{16}H^8O^6 + AzH^3.$$

5. Donnons ici le tableau général des métamorphoses de l'amygdaline par simple hydratation : c'est celui des arrangements distincts que l'on peut réaliser avec 4 principes, pris 3 à 3, 2 à 2, 1 à 1. Soit A l'amygdaline, G le glucose, B l'aldéhyde benzoïque, F l'acide formique, N l'ammoniaque, on aura, en faisant abstraction de l'eau dans les formules :

$$A = GBFN;$$

et ce système sera susceptible des décompositions suivantes :

$A = N + GBF$ (acide amygdalique),
$A = G + BFN$ (acide benzylalocyanhydrique),
$A = B + GFN$,
$A = F + GBN$,
$A = GF + BN$,
$A = GN + BF$,
$A = GB + FN$,
$A = G + B + FN$ (essence d'amandes et acide cyanhydrique),
$A = G + F + BN$,
$A = G + N + BF$ (acide benzylaloformique).
$A = B + F + GN$,
$A = B + N + GF$,
$A = F + N + GB$,
$A = G + B + F + N$ (décomposition complète).

Nous avons cru utile de tracer ce tableau, parce qu'il montre que sous les influences les plus légères, et par la simple fixation des éléments de l'eau, les glucosides peuvent subir les dédoublements les plus variés et acquérir des propriétés physiques, chimiques et physiologiques essentiellement différentes de leurs propriétés primitives. En effet, on voit ici comment une substance neutre peut fournir divers acides et un alcali ; comment un corps presque insoluble peut se changer en d'autres corps très-solubles ; une matière amère, en un composé sucré ; comment un être fixe et inodore devient une essence volatile et odorante ; comment, enfin, un principe non vénéneux se métamorphose en un poison énergique ; toutes ces transformations étant effectuées en vertu d'actions chimiques très-faibles, et dès la température ordinaire, c'est-à-dire dans des conditions compatibles avec l'existence des êtres organisés.

III. — *Convolvuline* ou *triglucoside convolvulinolique* :

$$C^{12}H^4O^4(C^{12}H^{10}O^{10})(C^{12}H^{12}O^{12})(C^{26}H^{24}O^6) \quad \text{ou} \quad C^{62}H^{50}O^{32}.$$

1. On extrait la convolvuline des rhizômes du *convolvulus schiedeans* (jalap) en épuisant les rhizômes par l'eau bouillante, puis en traitant le résidu insoluble par l'alcool à 90 centièmes. On décolore la solution par le noir animal et l'on évapore. La résine qui reste est lavée à l'éther ; l'on dissout la partie insoluble dans l'alcool absolu et on précipite la liqueur par l'éther. On réitère cette dissolution et cette précipitation, ce qui fournit la convolvuline.

2. C'est une matière gommeuse, blanche, friable, insipide, inodore insoluble dans l'éther, peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool.

3. L'acide sulfurique la dissout en se colorant en rouge. Lorsqu'on ajoute de l'eau, il se précipite une subtance oléagineuse, le *convolvulinol*, et il reste du *glucose* dissous :

$$C^{62}H^{50}O^{32} + 5H^2O^2 = 3C^{12}H^{12}O^{12} + C^{26}H^{24}O^6.$$

4. Le *convolvulinol*, $C^{26}H^{24}O^6$, se concrète en un corps solide, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il se sépare de sa solution aqueuse par refroidissement, en cristaux minces et flexibles. Il se combine avec les bases à la façon d'un acide.

IV. — *Jalappine* ou *triglucoside jalappinolique* :

$$C^{12}H^4O^4(C^{12}H^{10}O^{10})(C^{12}H^{12}O^{12})(C^{32}H^{30}O^6) \quad \text{ou} \quad C^{68}H^{56}O^{32}.$$

1. La jalappine peut être extraite soit du *convolvulus orizabensis*,

soit de la scammonée, suc desséché de la racine du *convolvulus scammonia*. On la prépare par le même procédé que la convolvuline.

2. Elle est résineuse, jaune, inodore, insipide, fusible à 150°.

Traitée comme la convolvuline, ou bouillie avec les acides étendus, la jalappine se dédouble en *glucose* et *jalappinol*, $C^{32}H^{30}O^6$.

V. — *Esculine* ou *diglucoside esculétique :*

$$C^{12}H^8O^8(C^{12}H^{10}O^{10}[-])(C^{18}H^6O^8) \quad \text{ou} \quad C^{42}H^{24}O^{26}.$$

L'esculine, principe cristallisable contenu dans l'écorce du marronnier d'Inde (*æsculus hippocastanum*, L.), se dédouble sous l'influence des acides et des ferments en glucose et en esculétine:

$$C^{42}H^{24}O^{26} + 3H^2O^2 = 2C^{12}H^{12}O^{12} + C^{18}H^6O^8.$$

La solution aqueuse de ce principe est extrêmement fluorescente. Le glucose qui en dérive ne paraît pas identique avec le glucose ordinaire.

VI. — *Digitaline :* $C^{56}H^{48}O^{28}$ (?).

1. La digitaline, principe actif de la digitale pourprée, se dédouble en *glucose* et en *digitalirétine :*

$$\underset{\text{Digitaline.}}{C^{56}H^{48}O^{28}} + H^2O^2 = \underset{\text{Glucose.}}{2C^{12}H^{12}O^{12}} + \underset{\text{Digitalirétine.}}{C^{32}H^{26}O^6}.$$

Cette métamorphose s'effectue en deux temps :

$$\begin{cases} C^{56}H^{48}O^{28} + H^2O^2 = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{44}H^{38}O^{18}, \\ C^{44}H^{38}O^{18} = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{32}H^{26}O^6. \end{cases}$$

Sans garantir ces formules, indiquons la préparation ordinaire de la digitaline.

2. On pulvérise les feuilles sèches de la digitale; on les épuise par l'eau froide, on précipite la liqueur par le sous-acétate de plomb; on filtre, on enlève dans la liqueur l'excès de plomb par le carbonate de soude, la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, la magnésie par le phosphate de soude; enfin on précipite la digitaline par le tannin. Le précipité est recueilli, exprimé entre des feuilles de papier buvard, et broyé tout humide avec le cinquième de son poids de litharge bien pulvérisée. On sèche le mélange à l'étuve; on le pulvérise de nouveau et on l'épuise par l'alcool concentré. On traite

cette solution par le noir animal et on l'évapore à basse température. Le résidu est épuisé par l'eau froide et redissous par l'alcool bouillant. En évaporant à l'étuve, la digitaline se sépare en partie sous forme de flocons blanchâtres, granulés, en partie sous forme de couches minces et légères. On la lave à l'éther bouillant. Le résidu constitue la digitaline encore impure. Traité par le chloroforme, il ne se dissout qu'en partie et la portion soluble, amorphe et gommeuse, est plus active que la poudre primitive.

3. La digitaline est incolore, inodore, douée d'une amertume excessive, quoique lente à se prononcer. Elle est très-peu soluble dans l'eau, presque insoluble dans l'éther, soluble dans l'alcool et dans les acides. Elle produit une coloration verte avec l'acide chlorhydrique concentré.

C'est un poison très-énergique, déjà actif à la dose de 1 milligramme : elle ralentit les mouvements du cœur.

VII. — *Glucosides divers.*

Signalons encore les glucosides suivants :

Convallarine, — principe contenu dans le muguet (*convallaria majalis*) et résoluble en glucose et convallarétine, $C^{28}H^{26}O^{6}$:

$$C^{68}H^{62}O^{22} + H^{2}O^{2} = C^{12}H^{12}O^{12} + 2C^{28}H^{26}O^{6}.$$

Phillyrine, — principe cristallisable contenu dans l'écorce du *Phillyrea latifolia*; résoluble en glucose et *phillygénine*, à la façon de la salicine :

$$C^{54}H^{34}O^{22} + H^{2}O^{2} = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{42}H^{24}O^{12}.$$

Fraxine, $C^{54}H^{30}O^{34}$, principe cristallisable de l'écorce de frêne (*fraxinus excelsior*). Sa solution aqueuse est douée d'une belle fluorescence bleue.

Daphnine, $C^{62}H^{34}O^{38} + 4H^{2}O^{2}$, principe cristallisable du *daphne alpina* et du *daphne mezereum*.

Cyclamine, — Principe amorphe contenu dans les tubercules du *cyclamen europæum*. Sa solution aqueuse mousse ; elle se coagule entre 60 et 75°.

Rubian. — Principe amer et incristallisable, contenu dans la racine de garance, et qui se métamorphose par voie d'hydratation (acides, alcalis ou ferments), en fournissant, entre autres produits, un glucose et de l'*alizarine*.

Ce serait enfin ici le lieu d'énumérer les polyglucosides proprement dits, formés par la désydratation et la réunion de plusieurs molécules de glucose, tels que certains *saccharoses*, la *dextrine*, l'*amidon*, les *celluloses*, etc. Tous ces corps jouent le rôle d'alcools polyatomiques et fournissent des dérivés spéciaux, en s'unissant aux acides et autres corps. Mais nous exposerons leur théorie dans un chapitre spécial.

Quoi qu'il en soit, les développements qui précèdent montrent comment la théorie des alcools polyatomiques permet d'interpréter les métamorphoses complexes des glucoses ; cette théorie suggère en même temps une foule d'expériences analytiques. Enfin, et ceci est capital, elle conduit à tenter tout un ensemble d'expériences synthétiques, entièrement nouvelles et destinées à réaliser les phénomènes de combinaison, qui sont réciproques avec les phénomènes de décomposition observés dans les expériences analytiques. Bien plus, la théorie conduit à regarder chaque expérience réciproque de cette nature comme un cas particulier, compris dans la préparation d'une classe générale de combinaisons nouvelles. Pour combiner la salicine avec l'acide benzoïque, par exemple, il faut apprendre à la combiner avec tous les acides ; la formation artificielle de la salicine représente celle de toutes les combinaisons que le glucose peut contracter avec d'autres alcools, etc. On voit, par ce peu de mots, toute la fécondité des aperçus qui résultent de cette théorie.

§ 10. — **Lévulose** : $C^{12}H^{12}O^{12}$.

1. Le lévulose existe dans le raisin, la cerise, la groseille, la fraise, bref, dans la plupart des fruits mûrs et acides; il s'y trouve en général associé à poids égaux avec le glucose ordinaire. Ce même mélange à poids égaux de lévulose et de glucose ordinaire, constitue le *sucre de canne interverti*. Enfin on obtient le lévulose lorsqu'on modifie l'inuline par l'eau ou par les acides.

2. Pour préparer le lévulose, on mélange intimement et à une basse température 10 grammes de sucre interverti, 100 grammes d'eau et 6 grammes d'hydrate de chaux. La masse, d'abord liquide, devient pâteuse par l'agitation ; elle renferme alors du glucoside de chaux dissous et du lévuloside de chaux solide, $C^{12}H^{9}Ca^{3}O^{12}$. On l'exprime dans une toile et on décompose le lévuloside de chaux par une solution d'acide oxalique. On évapore la liqueur au bain-marie ; ce qui fournit le lévulose, sous forme d'un sirop incristallisable.

3. *Propriétés.* — Le lévulose est sirupeux, déliquescent, très-soluble

dans l'eau et dans l'alcool aqueux, insoluble dans l'alcool absolu. Son goût sucré est plus prononcé que celui du glucose ordinaire. Son pouvoir rotatoire est de signe contraire, c'est-à-dire lévogyre,

$$\alpha j = -106^\circ.$$

à la température de 15°. Il diminue rapidement à mesure que la température s'élève : ce qui distingue le lévulose du glucose ordinaire et de tous les autres sucres connus. A la température de 90°, ce pouvoir est réduit à — 53°, c'est-à-dire à moitié.

La même propriété se retrouve nécessairement dans le *sucre de canne interverti*, mélange à poids égaux de lévulose et de glucose ordinaire. Le pouvoir rotatoire d'un tel mélange est égal à — 25°; à la température de 15°; il s'abaisse à moitié à la température de 52°, il s'annule à la température de 90°; puis il change de signe. Au-dessus de ce terme, le pouvoir du mélange devient dextrogyre; parce que celui du lévulose tombe au-dessous du pouvoir du glucose ordinaire, demeuré presque invariable.

4. Les propriétés chimiques du lévulose sont analogues à celles du glucose ordinaire, sauf de légères variantes : par exemple, la chaleur et les acides altèrent le lévulose un peu plus rapidement que le glucose, tandis que les alcalis et les ferments attaquent plus aisément le glucose.

§ 11. — **Glucose inactif** : $C^{12}H^{12}O^{12}$.

Ce glucose se distingue des précédents parce qu'il est privé de pouvoir rotatoire. On l'obtient en traitant la mannite avec ménagement par des agents oxydants :

$$C^{12}H^{14}O^{12} + O^2 = C^{12}H^{12}O^{12} + H^2O^2.$$

Il représente, suivant toute vraisemblance, un aldéhyde-alcool, doué des propriétés d'un alcool pentatomique.

§ 12. — **Galactose** ou **glucose lactique** : $C^{12}H^{12}O^{12}$.

1. Le galactose résulte de l'action des acides étendus sur le sucre de lait ou sur les gommes.

Pour le préparer on fait bouillir le sucre de lait pendant quel-

ques heures avec l'acide sulfurique très-étendu. Après refroidissement, on sature par le carbonate de chaux, on filtre et l'on évapore à cristallisation.

2. Une fois purifié, il cristallise plus facilement que le glucose ordinaire. Il est très-peu soluble dans l'alcool froid, et très-soluble dans l'eau. Son pouvoir rotatoire est dextrogyre :

$$\alpha j = +83°,3.$$

Il est presque double dans les premiers moments de la dissolution.

3. Le galactose présente les réactions ordinaires des glucoses; il réduit à poids égal la même quantité de tartrate cupropotassique. Il fermente au contact de la levûre. Traité par l'acide nitrique, il fournit de l'acide mucique, il en produit même à poids égal deux fois autant que le sucre de lait. Cette formation d'acide mucique distingue très-nettement le galactose des autres glucoses.

4. Le galoctose traité par l'hydrogène naissant (amalgame de sodium) se change en *dulcite* (p. 319).

3. *Galactosides.* — Le galactose fournit toute une série de dérivés, parallèles à ceux du glucose. Il s'unit aux acides organiques, acétique, butyrique, dans les mêmes conditions, en formant des composés neutres. Ces corps fournissent de l'acide mucique par oxydation.

§ 15. — **Eucalyne** : $C^{12}H^{12}O^{12} + 2Aq$.

L'eucalyne se prépare par l'action de la levûre de bière sur le mélitose. C'est une substance sirupeuse, dextrogyre : $\alpha j = +65°$.

Elle réduit le tartrate cupropotassique et est altérée par les solutions alcalines; mais elle ne fermente pas sous l'influence de la levûre, même après avoir bouilli avec un acide étendu.

§ 14. — **Sorbine** : $C^{12}H^{12}O^{12}$.

1. On l'extrait du jus de sorbier par évaporation, après avoir abandonné ce jus à lui-même pendant plusieurs mois pour le laisser fermenter.

2. La sorbine cristallise en beaux octaèdres rectangulaires. Sa densité est 1,654. Elle est très-soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool. Son pouvoir rotatoire, $\alpha j = -46°,9$, varie peu sous l'influence

de la température, de la durée de la dissolution ou de la réaction des acides étendus.

3. Les alcalis bouillants détruisent la sorbine. Elle réduit le tartrate cupropotassique. L'acétate de plomb ammoniacal la précipite. Elle ne fermente pas sous l'influence de la levûre de bière.

4. A 100°, la sorbine se combine peu à peu avec les acides organiques, en formant des *sorbides*, analogues aux glucosides.

§ 15. — **Inosine** : $C^{12}H^{12}O^{12} + 4Aq$.

1. L'inosine ou inosite se rencontre dans la chair musculaire, les poumons, les reins, la rate, le foie, dans certaines urines, enfin dans les haricots verts.

2. Elle cristallise en prismes rhomboïdaux, efflorescents.

Elle se dissout à 19° dans 6 parties d'eau; à 100°, elle cristallise anhydre. Elle n'a pas de pouvoir rotatoire et ne fermente pas sous l'influence de la levûre de bière.

3. On peut chauffer l'inosine jusqu'à 210° sans l'altérer; les alcalis, le tartrate cuprotassique, les acides étendus ne l'altèrent pas, même à 100°. L'acétate de plomb tribasique la précipite. L'acide nitrique fumant la change en *inosite hexanitrique*, $C^{12}(AzHO^6)^6$, cristallisable et explosible.

CHAPITRE QUATORZIÈME

SACCHAROSES

§ 1. — Les saccharoses en général.

1. Les principes les plus importants de ce groupe sont les suivants :
Le saccharose ou sucre de canne,
le mélitose,
le tréhalose,
et le mélézitose.

On y joindra le lactose ou sucre de lait, composé qui établit par certaines réactions le passage entre le groupe des glucoses et celui des saccharoses.

Tous ces principes ont été rencontrés dans la nature.

Séchés à 130°, ils sont isomères et répondent à la formule brute

$$C^{12}H^{11}O^{11} \text{ ou plutôt } C^{24}H^{22}O^{22}.$$

2. Soumis à l'action de la levûre de bière, ils fermentent difficilement, à l'exception du sucre de canne : encore ce dernier résiste-t-il plus longtemps que les glucoses. A l'exception du lactose, les saccharoses ne sont pas sensiblement altérés à 100° par les alcalis et ne réduisent pas le tartrate cupropotassique.

Au contraire les acides transforment tous les saccharoses en des sucres nouveaux, facilement fermentescibles, altérables par les alcalis et par le tartrate cupropotassique, bref appartenant au groupe des glucoses.]

3. Les saccharoses doivent être regardés comme des éthers mixtes, formés par l'association de 2 glucoses isomériques ou identiques (p. 311 et 343). Tel est le cas du mélitose, scindable en glucose fermentescible et eucalyne, qui ne l'est pas :

$$C^{24}H^{22}O^{22} + H^2O^2 = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{12}H^{12}O^{12}.$$

De même le sucre de canne est scindable en glucose et lévulose, dont le mélange à poids égaux constitue le sucre interverti.

Toutefois cette constitution n'a pas pu être démontrée jusqu'à présent par synthèse. Mais ladite synthèse paraît s'effectuer dans les végétaux, sous l'influence de conditions que nous ne savons pas encore reproduire. Ainsi les oranges, cueillies un peu avant leur maturation complète et abandonnées à elles-mêmes, deviennent de plus en plus sucrées ; or, ce changement est accompagné par un accroissement dans la proportion du sucre de canne et par une diminution dans celle du sucre interverti qu'elles renfermaient d'abord. Un changement analogue s'opère dans les sommités du sorgho, à l'époque de la floraison. Il est problable qu'il préside également à la maturation complète d'un grand nombre de fruits.

§ 2. — **Saccharose proprement dit ou sucre de canne.**

1. *Origine.* — Le sucre de canne est très-répandu dans la nature. Il peut être extrait du jus de la canne, du maïs et du sorgho, de la séve de l'érable et du palmier de Java ; il est contenu dans l'ananas, la citrouille, la châtaigne ; dans la plupart des fruits neutres ou acides. On le rencontre également dans les racines de la carotte, de la betterave, etc.

2. *Préparation.* — Voici en peu de mots comment on le prépare :

1° *Sucre de canne.* — On coupe la canne mûre, on l'écrase sous des presses cylindriques, on sépare le jus (*vesou*) de la partie ligneuse (*bagasse*). Le jus est aussitôt chauffé à 60° avec quelques centièmes de chaux, afin de la *déféquer*, et de l'empêcher de s'altérer. On enlève les écumes qui se produisent, et l'on fait passer le jus clarifié dans une deuxième chaudière, où on l'évapore jusqu'à ce qu'il marque 25° à l'aréomètre. On le filtre alors sur une étoffe de laine, on poursuit l'évaporation dans une troisième chaudière en consistance de sirop épais; on fait passer dans un rafraîchissoir, puis dans des tonneaux, où le sirop cristallise. On décante l'eau mère, on l'évapore encore, ce qui fournit de nouveaux cristaux. La dernière eau mère incristallisable, porte le nom de *mélasse;* elle renferme près de la moitié du sucre primitif, en partie à l'état de sucre de cannne, en partie à l'état de sucre interverti.

Les cristaux de sucre ainsi obtenus sont colorés et portent le nom de *cassonade.* Ils doivent être raffinés.

2° *Sucre de betterave.* — La betterave blanche de Silésie, à collet rose, renferme environ 10 centièmes de sucre de canne. On la lave superficiellement, on la rape, on l'exprime dans des sacs de laine, au moyen d'une presse hydraulique. On défèque aussitôt le jus, en

ajoutant de 300 à 1000 gr. de chaux par hectolitre et chauffant à 95°. On décante le jus et on le filtre sur du noir animal en grains, disposé dans des filtres cylindriques à double fond.

On évapore le jus clarifié, dans des chaudières chauffées à la vapeur, d'abord à l'air libre; puis dans le vide, afin d'abaisser la température d'évaporation. Quand le sirop marque 42 à 43° Baumé, on le fait passer dans un rafraîchissoir, puis dans des formes coniques, à pointe renversée. La cristallisation opérée, on débouche un trou placé à la pointe du cône, et on laisse couler la mélasse. On peut encore faire cristalliser dans une grande bassine et expulser l'eau mère à l'aide d'une essoreuse, appareil animé d'un mouvement de rotation très-rapide et dans lequel les liquides sont séparés des solides par la force centrifuge.

Vers la fin de la campagne les jus s'altèrent très-rapidement. Pour obvier à cette cause de perte, on ajoute au jus, par hectolitre, 2k5 de chaux délayée dans 13 à 14 litres d'eau, et on chauffe à 95°. Il se forme des écumes, qu'on enlève, et des sucrates de chaux, qui résistent mieux que le sucre pur aux causes d'altération. On filtre le jus sur du noir, puis on y fait passer un courant d'acide carbonique, afin de précipiter la chaux. On fait bouillir, on filtre sur du noir en grains et l'on achève comme ci-dessus.

3° *Raffinage.* — Le sucre obtenu par les procédés ci-dessus est jaunâtre et renferme 3 à 4 centièmes de matières étrangères. Pour le raffiner, on le dissout dans le tiers de son poids d'eau, on chauffe le tout à l'aide de la vapeur; on ajoute 5 centièmes de noir animal fin, on brasse, et quand la liqueur commence à bouillir, on ajoute un demi centième de sang de bœuf. La liqueur s'éclaircit, par suite de la coagulation de l'albumine; on la soutire et on la filtre à travers des sacs de coton, que la solution traverse de dehors en dedans, en s'écoulant par un trou inférieur placé au bas du sac. On décolore encore la liqueur avec le noir animal; on la concentre dans le vide et l'on fait cristalliser dans des formes, comme plus haut. On accélère l'égouttage des pains de sucre, en faisant le vide à la pointe des cônes renversés qui les contiennent.

L'égouttage terminé, on enlève la couche supérieure et dure de sucre, qui se trouve à la base de chaque pain; on la remplace par une couche de sucre blanc fortement tassé et on achève de remplir la forme avec une bouillie d'argile blanche; c'est l'opération du terrage. L'eau contenue dans l'argile détermine peu à peu le déplacement et l'écoulement du sirop coloré, interposé entre les cristaux. On bouche alors le trou inférieur de la forme, on enlève l'argile et l'on coule dans le pain du sirop de sucre blanc, pour remplir les vides. Enfin l'on sèche à l'étuve.

4° *Sucre candi.* — C'est le sucre en gros cristaux. On l'obtient en concentrant un sirop de sucre jusqu'à 37° Baumé et en le plaçant ensuite dans une étuve chauffée à 30° au milieu d'une bassine, au travers de laquelle sont tendus des fils. Le sucre s'y dépose en gros cristaux. L'opération dure une semaine ou deux.

3. *Propriétés.* — Le sucre de canne cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, portant des facettes hémiédriques. Les cristaux sont durs; ils deviennent phosphorescents lorsqu'on les brise dans l'obscurité. Ils sont inaltérables à l'air.

Leur densité est 1,606. Entre 0 et 100° ils se dilatent d'un neuvième de leur volume. Leur chaleur spécifique est 0,301. Le sucre est dextrogyre :

$$\alpha j = +73°,8.$$

Son pouvoir rotatoire ne varie pas sensiblement avec la température ou la durée de la dissolution. Il change de signe sous l'influence des acides.

Le sucre se dissout à 80° dans le quart de son poids d'eau; à 100°, dans le cinquième de son poids d'eau.

Enfin il se dissout dans la moitié de son poids d'eau froide, et constitue ainsi un sirop; lequel ne recristallise parfois qu'au bout d'un temps fort long, lorsqu'on l'abandonne à l'évaporation spontanée.

Densité des solutions aqueuses. — La densité de cette liqueur est 1,345 à 15° (37° Baumé); elle bout à 105° et renferme pour 100 parties d'eau 210 parties de sucre.

La densité des solutions de sucre dans l'eau peut être calculée approximativement par la formule suivante :

$$D = \frac{p + P}{p + \frac{5}{8} P},$$

p étant le poids de l'eau, P celui du sucre dissous.

La dissolution du sucre dans l'eau détermine un léger abaissement de température.

Lorsqu'on met en contact une dissolution renfermant à la fois du sucre de canne et des matières étrangères avec une membrane plongée dans l'eau pure, le sucre se diffuse dans l'eau plus lentement que les sels, mais beaucoup plus vite que l'albumine ou les principes mucilagineux ou caraméliques. Ces résultats peuvent être utilisés pour extraire le sucre des mélasses.

Le sucre est insoluble dans l'éther et dans l'alcool absolu froid. Il se dissout dans 80 parties d'alcool absolu bouillant, et il est plus soluble dans l'alcool ordinaire. Ce dernier liquide constitue le meilleur dissolvant, lorsqu'on veut obtenir sous forme de cristaux définis une petite quantité de sucre de canne.

4. *Analyse des liqueurs sucrées.* — On peut reconnaître et doser le sucre de canne dans une liqueur par trois procédés :

1° *Par fermentation.* On opère comme pour le glucose (p. 325), qui ne saurait être distingué ainsi du sucre de canne.

2° *Par le pouvoir rotatoire.* Celui du sucre de canne est + 73,8 ; les acides étendus en changent le signe et le réduisent aux 0,38 de sa valeur absolue. Au contraire, le glucose dévie de + 57° et ne change pas par les acides.

L'*inversion par les acides* caractérise le sucre de canne et permet d'analyser un mélange de glucose et de saccharose. En effet :

Soit x le poids du sucre de canne, y celui du glucose contenu dans 100^{cc} de la liqueur. La déviation primitive serait :

$$73,8 \frac{x}{100} + 57,6 \frac{y}{108} = d.$$

L'inversion étant opérée à 100° par une liqueur acide, dont le volume égale le dixième de celui de la liqueur primitive et la déviation finale étant d' on aura :

$$-73,8 \times 0,38 \frac{x}{100} + 57,6 \frac{y}{100} = \frac{11}{10} d'.$$

Il est donc facile de calculer x et y.

La même marche s'applique à l'analyse d'un mélange de sucre de canne et de sucre interverti (lévulose et glucose à équivalents égaux). Le pouvoir rotatoire du sucre interverti étant égal à — 25°, à la température de 14°, on aura dès lors avant l'inversion :

$$73,8 \frac{x}{100} - 25 \frac{y}{100} = d,$$

et après l'inversion

$$-73,8 \times 0,38 \frac{x}{100} - 25 \frac{y}{100} = \frac{11}{10} d'.$$

Dans ces expériences il faut déterminer le pouvoir rotatoire à une

température voisine de 15°, parce que le pouvoir rotatoire du sucre interverti varie rapidement avec la température.

Soit encore un mélange de sucre de canne, de glucose et de lévulose, ces deux derniers ne se trouvant pas à équivalents égaux comme dans le sucre interverti : ce cas est celui qui se présente le plus généralement dans l'analyse des sucs de fruits et produits analogues. Or x étant le poids du sucre de canne contenu dans 100cc de la liqueur, y celui du glucose, z celui du lévulose,

On aura d'abord :

$$73,8\frac{x}{100} + 57,6\frac{y}{100} - 106\frac{z}{100} = d,$$

et après l'inversion :

$$-73,8 \times 0,38\frac{x}{100} + 57,6\frac{y}{100} - 106\frac{z}{100} = \frac{11}{10}d'.$$

Si l'on joint à ces deux équations la détermination du poids total du glucose et du lévulose, détermination facile à obtenir en les dosant à l'aide de tartrate de cuivre :

$$y + z = p,$$

on pourra déterminer les poids séparés des trois sucres. Comme vérification, on devra retrouver leur poids total par un nouveau dosage, opéré à l'aide du tartrate, après inversion.

3° *Par le tartrate cupropotassique.* — Le tartrate n'est pas réduit sensiblement par le sucre de canne à 100°; tandis qu'il est réduit par le glucose. On peut donc doser ce dernier.

D'autre part, sur un échantillon distinct, on intervertit le sucre de canne et l'on fait un nouveau dosage : la différence des deux dosages, multipliée par $\frac{19}{20}$, exprime le poids du sucre de canne.

Dans les mélanges complexes, il est bon de contrôler ces divers procédés de dosage les uns par les autres.

5. *Action de la chaleur sur le sucre de canne.* — Soumis à l'action de la chaleur, le sucre de canne fond à 180°. Le liquide refroidi se prend en une masse visqueuse et amorphe (sucre d'orge). Si l'on ne prolonge point l'action de la chaleur, le sucre de canne n'est point altéré dans sa totalité : une portion conserve ses propriétés et son aptitude à cristalliser, même spontanément et dans la masse solidifiée.

Mais si on le maintient pendant quelque temps à 160°, il se méta-

morphose en deux principes nouveaux, à savoir le *glucose* ordinaire, plus hydraté, et la *lévulosane*, moins hydratée que le saccharose :

$$C^{24}H^{22}O^{22} = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{12}H^{10}O^{10}.$$

A une température plus haute, ou sous l'influence de la même température prolongée beaucoup plus longtemps, ces composés s'altèrent à leur tour, en fournissant des principes caraméliques, d'abord jaunes, solubles, amers, *caramélane*, $C^{24}H^{18}O^{18}$, *caramélène*, $C^{72}H^{50}O^{50}$, etc., puis noirs et insolubles. A une température plus élevée, il se dégage encore de l'eau, quelques gaz, et il reste une matière charbonneuse.

6. *Hydrogène.* — Soumis à l'action réductrice de l'amalgame de sodium en présence de l'eau, le sucre de canne fournit les mêmes produits que le glucose, spécialement de la mannite, $C^{12}H^{14}O^{12}$.

7. *Oxygène.* — L'oxydation du sucre de canne fournit les mêmes produits généraux que celle du glucose (p. 324).

8. *Acides.* — L'action des acides sur le sucre de canne peut donner lieu à trois ordres de phénomènes principaux :

1° Les acides peuvent se combiner au sucre de canne.

2° Ils peuvent le changer en sucre interverti.

3° Ils peuvent le détruire, avec formation d'acide glucique et de produits bruns et humoïdes. Donnons quelques développements.

1° L'acide tartrique et les acides organiques volatils, tels que les acides acétique, butyrique, stéarique, etc., chauffés entre 100 et 120° avec le sucre de canne, s'y combinent et forment des composés analogues aux glycérides. L'acide nitrique fumant s'y combine à froid.

2° Les acides minéraux étendus transforment le sucre de canne en *sucre interverti* (p. 347). Leur action est presque immédiate à 100°. Elle s'opère également à la température ordinaire, mais au bout d'un temps plus long.

Les acides faibles produisent la même métamorphose, pourvu qu'ils soient solubles dans l'eau; mais leur action est beaucoup plus lente que celle des acides énergiques. C'est ainsi que les acides acétique et succinique peuvent demeurer en présence du sucre pendant plusieurs jours, et même pendant plusieurs semaines, sans le transformer entièrement. Cette circonstance explique la coexistence du sucre de canne et des acides organiques dans une multitude de sucs végétaux.

A 100°, l'eau pure suffit pour intervertir à la longue le sucre de canne, et son action est accélérée par la présence des chlorures terreux et du chlorhydrate d'ammoniaque. A froid, l'action de l'eau sur le sucre n'est pas sensible, même au bout de plusieurs mois, à moins

qu'il ne se développe des moisissures. Lorsque le sucre s'intervertit, la densité de la liqueur éprouve un accroissement sensible.

Tous ces faits ont une grande importance dans la fabrication du sucre, comme dans la physiologie végétale.

3° Lorsqu'on fait bouillir le sucre de canne avec l'acide chlorhydrique ou avec l'acide sulfurique dilué, il se change en un acide incolore, l'*acide glucique*, $C^{24}H^{18}O^{18}$; ce dernier, sous une influence plus prolongée de l'acide minéral, devient un acide brun, l'*acide apoglucique*, $C^{48}H^{26}O^{26}$, et finit même par se changer en *produits ulmiques*, tout à fait insolubles.

Au contact de l'acide sulfurique concentré, même à froid, le sucre ne tarde pas à se carboniser, avec production de chaleur et d'acide sulfureux.

L'acide chlorhydrique concentré, mis en contact avec le sucre, le carbonise aussi à froid, mais au bout de quelques jours seulement.

Les chlorures métalliques, tels que ceux d'étain, d'antimoine, font éprouver au sucre, à 100°, des changements analogues.

9. *Alcalis.* — Le sucre de canne se combine avec les alcalis et les bases puissantes : il n'est pas altéré par elles, même à 100°. Si l'on dépasse un peu cette température, le sucre se détruit avec les mêmes phénomènes généraux que le glucose.

1° Le *saccharoside barytique*,

$$C^{24}H^{20}Ba^2O^{22} + 2Aq,$$

se prépare en ajoutant une solution saturée et bouillante de baryte à une solution aqueuse de sucre : le tout se prend en une masse cristalline. Ce corps joue un rôle dans certains procédés d'extraction du sucre. 100 parties d'eau dissolvent 2 parties de saccharoside barytique, soit à 15°, soit à 100°.

2° *Saccharosides calciques.*

L'eau sucrée dissout abondamment la chaux. Il suffit de faire bouillir cette dissolution pour déterminer une décomposition en sel acide et sel basique, qui donne naissance au *saccharoside hexacalcique*, $C^{24}H^{16}Ca^6O^{22} + 6Aq$, composé presque insoluble : par suite, la liqueur se prend en masse, pour peu qu'elle soit concentrée. Mais si on la laisse refroidir dans cet état, les produits de la séparation opérée à chaud se combinent de nouveau et leur redissolution s'opère pendant la durée du refroidissement.

En ajoutant de l'alcool à une solution de chaux dans l'eau sucrée, on obtient, suivant que la solution renferme ou non un excès de chaux, le *saccharoside tétracalcique*, $C^{24}H^{18}Ca^4O^{22} + 8Aq$, ou le *saccharoside dicalcique* : $C^{24}H^{20}Ca^2O^{22} + 2Aq$.

3° Un *saccharoside plombique :*

$$C^{24}H^{18}Pb^{4}O^{22},$$

s'obtient en précipitant une solution concentrée de sucre par l'acétate de plomb ammoniacal ; ou bien encore en précipitant le sucrate de chaux par l'acétate de plomb.

On peut retirer le sucre de canne de toutes ces combinaisons, en les décomposant par l'acide carbonique, qui précipite la base et laisse le sucre inaltéré.

10. *Sels.* — Le sucre de canne s'unit à certains sels, spécialement aux chlorures, tels que le chlorure de sodium avec lequel il forme un composé cristallisé, $C^{22}H^{22}O^{22}$, NaCl.

11. *Ferments.* — Le sucre de canne se métamorphose, sous l'influence des ferments, conformément à ce qui a été dit relativement aux sucres en général (p. 310). Seulement il est digne de remarque que la levûre de bière, avant de provoquer la fermentation alcoolique du sucre de canne, commence par le changer en sucre interverti (p. 156).

Cette inversion est indépendante de la structure organisée de la levûre; car elle est due à une matière azotée soluble dans l'eau et contenue dans l'intérieur des cellules. Cette matière peut être isolée en faisant digérer la levûre avec de l'eau, en filtrant la liqueur et en la précipitant par l'alcool. Elle se redissout ensuite dans l'eau et exerce une action inversive comme auparavant.

C'est un corps azoté, analogue à l'albumine et fort altérable. Sa réaction sur le sucre de canne a lieu dans une liqueur légèrement alcaline, aussi bien que dans une liqueur acidulée. Un ferment analogue existe dans les fruits sucrés, et y détermine la transformation du sucre de canne en sucre interverti.

Ces faits ne sont pas sans importance pour la théorie des fermentations : ils montrent que les cryptogames qui propagent les fermentations n'en sont pas, au moins dans certains cas, les véritables causes. Mais ils sécrètent les ferments réels, et ils en représentent seulement les véhicules.

12. Les *saccharosides* sont les dérivés qui résultent de l'union du sucre de canne avec les acides et les autres corps. Par exemple, le sucre de canne, chauffé vers 120° avec les acides acétique, butyrique, stéarique forme des composés neutres. Mais il est difficile de distinguer ces corps des glucosides correspondants et de déterminer s'ils dérivent réellement du sucre de canne, ou seulement des glucoses qui résultent de sa transformation. Voici pourtant deux composés qui paraissent dériver directement du saccharose.

1° *Saccharoside tétranitrique :* $C^{24}H^{14}O^{14}(AzHO^6)^4$.

Ce corps s'obtient en ajoutant peu à peu du sucre en poudre à un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique, refroidi vers 0°. Il n'a pas été amené à cristalliser. Il est détonant.

2° *Saccharoside tétratartrique :* $C^{56}H^{38}O^{62}$ ou $C^{24}H^{14}O^{14}(C^8H^6O^{12})^4$.

Ce corps est un acide quadribasique. Il résulte de l'union du sucre de canne et de l'acide tartrique, à 120°. On prépare et on purifie son sel calcaire comme le sel analogue de l'acide mannitartrique (p. 318).

Le sel calcaire séché à 110° répond à la formule

$$C^{24}H^{14}O^{14}(C^8H^5CaO^{12})^4 + 2Aq.$$

Ce sel réduit le tartrate cupropotassique.

§ 3. — Mélitose : $C^{24}H^{22}O^{22}$.

1. *Origine.* — Le mélitose est un principe sucré particulier contenu dans la manne d'Australie, exsudation produite par diverses espèces d'eucalyptus qui existent à Van Diemen.

Pour l'extraire, on traite cette manne par l'eau et on évapore à cristallisation.

2. Le mélitose se présente sous forme d'aiguilles entrelacées, d'une extrême ténuité ; on ne les distingue bien qu'au microscope. Le goût de cette substance est très-légèrement sucré.

Le mélitose est dextrogyre : son pouvoir rotatoire rapporté à la formule $C^{24}H^{22}O^{22}$ est

$$\alpha j = +102°.$$

Ce pouvoir est modifié et réduit à + 63° environ, par l'action de l'acide sulfurique dilué, laquelle est complète à 100° au bout de quelques minutes.

3. Les réactions du mélitose sont analogues à celles du saccharose. A l'état dilué, les acides minéraux le changent en un mélange à équivalents égaux de *glucose* et d'*eucalyne*. Ce mélange est incristallisable, destructible par les alcalis et par le tartrate cupropotassique, à la façon des glucoses.

4. Traité avec précaution par l'acide nitrique étendu de son volume d'eau, le mélitose s'attaque et forme de l'acide mucique et de l'acide oxalique. La formation de l'acide mucique rapproche le mélitose des gommes et du sucre de lait.

5. Mis en contact avec la levûre de bière à une douce chaleur, le mélitose fermente avec production d'*alcool*, d'*acide carbonique* et d'*eucalyne* :

$$C^{24}H^{22}O^{22} + H^{2}O^{2} = 2C^{4}H^{6}O^{2} + 2C^{2}O^{4} + C^{12}H^{12}O^{12}.$$

§ 4. — **Tréhalose** : $C^{24}H^{22}O^{22} + 4Aq.$

1. *Origine.* — Le tréhalose (ou mycose) se rencontre dans une manne particulière, désignée sous le nom de *tréhala* et produite par une espèce d'échinops. Sa formation paraît déterminée par la piqûre d'un curculionide, le *larinus nidificans.* Le tréhalose existe également dans le seigle ergoté.

Pour l'extraire, on traite le *tréhala* par l'alcool bouillant : le tréhalose cristallise par refroidissement. On peut encore précipiter l'extrait aqueux du seigle ergoté par l'acétate de plomb tribasique; on filtre, on enlève le plomb de la liqueur par l'hydrogène sulfuré, et l'on évapore en consistance d'extrait.

2. Le tréhalose cristallise en beaux octaèdres rectangulaires, brillants et durs, croquant sous la dent. Ils sont doués d'un goût fortement sucré, quoique moins caractérisé que celui du sucre de canne.

Très-soluble dans l'eau, le tréhalose est presque insoluble dans l'alcool froid, mais assez soluble dans l'alcool bouillant. Sa dissolution aqueuse peut être amenée à l'état sirupeux sans cristalliser, si ce n'est au bout d'un certain temps.

Le tréhalose retient à la température ordinaire 4 équivalents d'eau de cristallisation, qu'il perd à 100°. Il fond à une température plus élevée et peut même être porté à 200° sans altération.

Le tréhalose est dextrogyre; son pouvoir rotatoire :

$$\alpha j = +220°,$$

est triple de celui du sucre de canne.

Ce pouvoir varie à peine avec la température et avec la durée de la dissolution. Il est également le même lorsqu'on opère avec le tréhalose récemment dissous, après avoir été déshydraté par la chaleur. Sous l'influence des acides minéraux étendus, le pouvoir diminue, se réduit au quart environ et devient égal à celui du glucose ordinaire; un tel changement exige plusieurs heures pour s'accomplir, même à 100°.

3. La potasse et la baryte n'altèrent point le tréhalose à 100°;

l'acétate de plomb ammoniacal précipite ses dissolutions concentrées.

4. Le tréhalose, chauffé à 100° avec les acides stéarique, benzoïque, butyrique, acétique, forme en petite quantité des combinaisons neutres, analogues aux glycérides.

§ 5. — **Mélézitose** : $C^{24}H^{22}O^{22}$.

Le *mélézitose* existe dans la manne de Briançon, exsudation concrète produite par le mélèze (*pinus larix*, *Linn.*); on l'extrait par l'alcool bouillant. Il se présente en très-petits cristaux, courts et brillants, d'une saveur sucrée comparable à celle du glucose. Il renferme de l'eau de cristallisation, qu'il perd déjà par efflorescence. Son pouvoir rotatoire :

$$\alpha j = + 94°,1,$$

varie lentement à 100° sous l'influence des acides étendus, qui le ramènent peu à peu à une valeur égale à celle du glucose.

Les autres réactions du mélézitose sont comparables à celles du sucre de canne; si ce n'est que le mélézitose fermente mal sous l'influence de la levûre.

§ 6. — **Lactose ou sucre de lait** : $C^{24}H^{22}O^{22} + 2Aq$.

1. Le lactose existe dans le lait des mammifères. Pour l'extraire on sépare le beurre, puis on ajoute au lait quelques gouttes d'acide sulfurique dilué, ce qui précipite la caséine : on filtre et on évapore à cristallisation ; on fait recristalliser en présence du noir animal.

2. Le lactose cristallise en prismes rhomboïdaux droits, hémiédriques, durs, opaques, faiblement sucrés. Sa densité est 1,534. Il se dissout dans 2 parties d'eau bouillante et dans 6 parties d'eau froide.

Son pouvoir rotatoire rapporté à $C^{24}H^{22}O^{22}$:

$$\alpha j = + 59°,3.$$

Il est plus grand de moitié dans les premiers moments de la dissolution. Sous l'influence des acides, il augmente d'un tiers environ, par suite de la formation du galactose.

3. *Chaleur.* — Le lactose perd son eau de cristallisation vers 150°. A 170°, il se change en acides bruns, analogues aux dérivés du saccharose, dont ils se distinguent parce qu'ils conservent l'aptitude

à être changés en acide mucique par l'acide nitrique, comme le lactose lui-même.

4. *Hydrogène.* — Traité par l'amalgame de sodium, le lactose fixe $2H^2$ et engendre de la dulcite et de la mannite, à équivalents égaux, comme il convient à un diglucoside dérivé du glucose et du galactose :

$$\underset{\text{Lactose.}}{C^{24}H^{22}O^{22}} + 2H^2 + H^2O^2 = \underset{\text{Mannite.}}{C^{12}H^{14}O^{12}} + \underset{\text{Dulcite.}}{C^{12}H^{14}O^{12}},$$

5. *Oxygène.* — L'acide nitrique ordinaire oxyde le lactose à l'ébullition, avec formation d'acides mucique, saccharique, tartrique, oxalique, etc.

Il réduit le tartrate cupropotassique ; mais il faut 10 parties de lactose pour réduire le poids du réactif réductible par 7 parties de glucose. Au contraire le galactose a le même pouvoir réducteur que le glucose.

6. Les bases énergiques s'unissent à froid au lactose pour former des composés fort altérables : l'acétate de plomb ammoniacal le précipite.

7. Traité par la levûre de bière, le lactose ne fermente pas immédiatement. Mais sous l'influence simultanée des matières animales et des carbonates terreux, il éprouve les fermentations lactique et butyrique ; en même temps se forme une certaine proportion d'alcool. C'est la fermentation lactique qui se produit surtout, lorsque le lait s'aigrit. Quant à la fermentation alcoolique du lactose, c'est elle qui donne naissance aux liqueurs alcooliques que les Tartares préparent avec le lait de jument.

8. *Lactosides.* — Le lactose forme avec les acides des composés analogues aux saccharosides. Ainsi, il s'unit à 100° avec les acides acétique, butyrique, tartrique. L'acide nitrosulfurique produit un dérivé nitrique, etc.

CHAPITRE QUINZIÈME

POLYSACCHARIDES.

§ 1. — **Les hydrates de carbone en général.**

1. Les principes neutres qui constituent la masse principale des tissus végétaux peuvent être représentés par du carbone uni à l'oxygène et à de l'hydrogène, dans les proportions de l'eau : de là le nom d'*hydrates de carbone* qui leur est souvent attribué.

Tels sont la dextrine, les amidons, le glycogène animal, l'inuline, la lichénine, les gommes, les mucilages, les principes ligneux ou celluloses végétales, la tunicine ou cellulose animale et un grand nombre de corps isomériques, plus ou moins imparfaitement caractérisés.

2. Les hydrates de carbone ci-dessus jouissent d'un certain nombre de propriétés communes. Tous sont fixes, amorphes, incristallisables. Tous sont insolubles dans l'alcool et dans les liquides hydrocarbonés. L'action de l'eau les partage en trois catégories, savoir :

1° *Les principes insolubles et inaltérables par l'eau.* — Tels sont les principes ligneux et la tunicine.

En général, ces corps existent dans les végétaux et les animaux, non à l'état cristallisé, mais sous forme de cellules, de fibres organiques. Aussi dans l'étude des principes ligneux, il y a à distinguer deux choses : la forme et la matière.

La forme, c'est-à-dire l'organisation, peut être détruite par des agents mécaniques, physiques et autres, sans que les propriétés chimiques essentielles de la matière soient modifiées.

D'où il suit que les propriétés chimiques d'un principe immédiat, sa constitution principalement, sont en général indépendantes de la structure cellulaire, fibreuse, etc., qu'il peut affecter dans la nature. Tout au plus, cette structure peut-elle produire des effets de l'ordre de ceux qu'on attribue à la cohésion en chimie minérale : tels que les phénomènes en vertu desquels la silice ou l'alumine précipitée changent graduellement de propriétés; ou bien encore des effets analogues à ceux qui distinguent le platine en lames du platine en

éponge et du noir de platine. Ces effets, dépendant de la forme, ne changent pas la nature chimique de la silice, de l'alumine ou du platine; pas plus qu'ils ne changent la nature chimique de l'amidon, des ligneux, etc.

Or il n'est pas du ressort de la chimie de s'occuper de la forme organisée du ligneux, de l'amidon ou de tout autre corps constitué en cellules ou en fibres; l'étude de cette forme organisée relève de l'histoire naturelle et de la physiologie. Au contraire, la chimie a pour objet essentiel l'étude de la constitution moléculaire et des réactions de ces corps, envisagés comme principes immédiats, indépendamment de leur forme organisée.

2° Les *principes qui se gonflent* dans l'eau froide ou bouillante en absorbant une certaine quantité de ce liquide, sans y éprouver une dissolution véritable : tels sont les amidons, l'inuline et les mucilages.

3° Les *principes solubles* dans l'eau : telles sont les gommes et les dextrines. Les solutions fournies par ces derniers principes sont visqueuses.

Les propriétés dont il s'agit jouent un rôle important dans l'organisation, parce que les principes solubles et surtout les principes qui se gonflent dans l'eau fournissent un milieu favorable pour les échanges lents et les métamorphoses chimiques, en donnant lieu à des systèmes participant à la fois par leur état physique des solides et des liquides.

3. *Métamorphoses réciproques.* — Ce n'est pas le seul intérêt qui s'attache à ces rapprochements. En effet, les principes insolubles, traités par les acides étendus ou par certains ferments, commencent par se changer en principes susceptibles de gonflement et d'hydratation mécanique; puis ces derniers deviennent complètement solubles. Une nouvelle transformation, accompagnée cette fois d'une hydratation chimique, les amène à l'état de glucose. Mais l'espèce de ce glucose varie avec celle du principe originaire; l'amidon, par exemple, produit du glucose ordinaire; l'inuline, du lévulose; la gomme, du galactose, etc. Métamorphoses d'autant plus intéressantes que des changements analogues ont lieu dans la graine pendant le développement de l'embryon.

Une suite inverse de métamorphoses semble changer dans les végétaux les glucoses en saccharoses ou en gommes, puis en principes insolubles (amidon, inuline, etc.), lesquels tendent à s'accumuler dans les organes terminaux : feuilles, fruits, tiges souterraines, etc.

4. *Réactions.* — Mais poursuivons l'étude des réactions générales des hydrates de carbone. La chaleur les déshydrate et les change en matières humiques, puis en charbon.

Sous l'influence prolongée des acides concentrés et des corps analogues, ils se transforment en matières brunes et humiques.

Les alcalis produisent le même effet au-dessus de 100°, et même à froid ; s'ils agissent au contact de l'air, il y a en même temps absorption d'oxygène. Les matières du terreau n'ont pas d'autre origine.

Enfin les hydrates alcalins métamorphosent vers 160° le ligneux, l'amidon, etc., en acide oxalique.

Toutes ces réactions rapprochent également les sucres et les hydrates de carbone énumérés plus haut.

5. L'action de l'acide nitrique est des plus remarquables : monohydraté, il produit des combinaisons détonantes (poudre-coton, pyroxyle, etc.), qui sont de véritables éthers, comparables à l'éther nitrique. Plus étendu, il oxyde les hydrates de carbone, avec formation finale d'acide oxalique. Mais cette formation est précédée tantôt par celle de l'acide saccharique (ligneux, amidon, dextrine), qui correspond à la mannite et au glucose; tantôt par celle de l'acide mucique (mucilages et gommes), qui correspond à la dulcite et au sucre de lait.

Ces deux acides sont isomériques et représentés par la formule $C^{12}H^{10}O^{16}$.

On a vu que leur formation établissait également une distinction entre la mannite et la dulcite, ainsi qu'entre les divers glucoses et saccharoses (p. 319).

6. *Constitution.*— Il s'agit maintenant d'établir la constitution véritable des hydrates de carbone, représentés par la formule brute $C^{12}H^{10}O^{10}$. Rappelons d'abord que tous ces corps fournissent des glucoses sous l'influence des acides, en fixant les éléments de l'eau. Or, la formule $C^{12}H^{10}O^{10}$ est une formule brute; mais elle est loin de rereprésenter l'équivalent véritable des hydrates de carbone énumérés plus haut, les propriétés de ces corps, leur fixité, les rapports suivants lesquels ils entrent en combinaison.

Tout indique que ces corps possèdent des équivalents beaucoup plus élevés que les sucres. Si leur formule, telle qu'on peut la déterminer dans l'état actuel de nos connaissances, est simple, c'est là une pure apparence: en réalité cette formule doit être considérée comme un multiple non encore déterminé de la formule brute $C^{12}H^{10}O^{10}$.

Nous sommes ici au cœur de la question. Dans l'esprit de la théorie des alcools polyatomiques, tous les hydrates de carbone dont nous parlons en ce moment doivent être considérés comme résultant de la condensation de plusieurs molécules sucrées en une seule ; ce sont probablement des éthers mixtes, d'un ordre plus élevé que les saccharoses. La complexité et le nombre illimité de ces principes s'ex-

pliquent sans peine par la fonction chimique des sucres et conformément aux théories développées dans le chapitre XIII (p. 328 et 335).

En effet, un sucre $C^{12}H^{12}O^{12}$ peut être combiné soit avec un deuxième équivalent du même sucre, soit avec un sucre différent, mais isomérique. S'il s'agissait de deux alcools monoatomiques, on ne pourrait en séparer que deux équivalents d'eau; mais comme on opère sur des alcools polyatomiques, on peut en séparer 2, 4, 6, 8, etc., équivalents d'eau, suivant le degré d'atomicité. En éliminant H^2O^2, nous avons engendré le sucre de canne et les saccharoses, qui sont des *disaccharides* ou *diglucosides de la première espèce* (p. 335). En éliminant $2H^2O^2$, on donnera naissance à des *disaccharides* de la *deuxième espèce :*

$$C^{24}H^{20}O^{20} = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{12}H^{12}O^{12} - 2H^2O^2 = C^{12}H^{10}O^{10}(C^{12}H^{10}O^{10}),$$

caractérisés par leur origine et par leur aptitude à reproduire les glucoses générateurs.

Cependant, en obtenant le composé $C^{24}H^{20}O^{20}$, nous n'avons pas épuisé la quantité d'eau que nous pouvons enlever à la matière sucrée; par conséquent, nous n'avons pas épuisé sa capacité de saturation. Nous pouvons prendre ce nouveau corps comme point de départ de nouvelles combinaisons. Si nous l'unissons avec une matière sucrée, soit avec l'un des glucoses qui ont déjà concouru à sa formation, soit avec un nouveau glucose, nous pourrons éliminer encore 2, 4, 6, etc. équivalents d'eau. En nous bornant au premier terme, c'est-à-dire aux *trisaccharides* ou *triglucosides de la troisième espèce :*

$$C^{24}H^{20}O^{20} + C^{12}H^{12}O^{12} - H^2O^2 = C^{36}H^{30}O^{30} = C^{12}H^{10}O^{10}(C^{24}H^{20}O^{20}),$$

nous aurons un nouveau groupe de composés, représentés par la formule :

$$C^{36}H^{30}O^{30}.$$

Ce sont encore des multiples de $C^{12}H^{10}O^{10}$; mais leur constitution est toute différente de celle des premiers corps.

En effet : 1° ces nouveaux composés, étant soumis à l'influence des agents de déshydratation, devront reproduire d'abord le glucose introduit en dernier lieu, et le disaccharide, $C^{24}H^{20}O^{20}$;

2° Ce disaccharide se dédoublera à son tour. On pourra donc ainsi obtenir en définitive, suivant les cas, soit trois sucres distincts, soit 2 équivalents d'un sucre et 1 équivalent d'un autre, soit enfin 3 équivalents du même sucre.

Ce n'est pas tout encore. Le raisonnement que nous venons de

faire sur le composé $C^{24}H^{20}O^{20}$, nous pouvons le répéter sur le composé, $C^{36}H^{30}O^{30}$. Dans ce corps, la capacité de saturation des 3 équivalents du principe sucré n'est pas épuisée : loin de là, *a priori*, il semble qu'elle a dû aller croissante; car nous n'avons pas même épuisé celle d'un seul de ces 3 équivalents générateurs.

Nous pouvons donc fixer sur le disaccharide un 4e équivalent d'un corps, choisi soit parmi les trois principes sucrés déjà combinés, soit parmi les autres qui ne sont pas encore entrés en combinaison :

$$C^{36}H^{30}O^{30} + C^{12}H^{12}O^{12} - 2H^2O^2 = C^{48}H^{40}O^{40} = C^{12}H^{10}O^{10}(C^{36}H^{30}O^{30}).$$

Nous aurons ainsi une quatrième combinaison :

$$C^{48}H^{40}O^{40}.$$

(*tétrasaccharide de la quatrième espèce*), toujours représenté par un multiple de $C^{12}H^{10}O^{10}$. Ce tétrasaccharide se dédoublera :

1° En fournissant un glucose et un trisaccharide;

2° Le trisaccharide pourra fournir ensuite un deuxième glucose, identique ou différent avec le premier, et un disaccharide;

3° Enfin le disaccharide se dédoublera à son tour, etc.

Le produit final sera représenté par quatre glucoses identiques, ou isomères. Comme produits intermédiaires, on pourra obtenir toutes les combinaisons concevables de ces quatre glucoses, pris deux à deux, ou trois à trois.

On voit ainsi comment on pourra distinguer les polysaccharides isomères et polymères les uns des autres, par l'étude de leurs dédoublements successifs.

Les mêmes raisonnements peuvent s'étendre indéfiniment.

Pour appliquer ces notions avec pleine certitude aux principes naturels, il faudrait posséder des données qui nous manquent encore. Cependant nous admettrons provisoirement, et afin de fixer les idées, les formules suivantes, que des recherches ultérieures viendront probablement modifier en partie :

I. *Diglucosides :* $C^{12}H^{10}O^{10}(C^{12}H^{10}O^{10})$.

Dextrine,

Arabine ou gomme soluble.

II. *Triglucosides :* $C^{12}H^{10}O^{10}(C^{24}H^{20}O^{20})$.

Amidon,

Paramylon,

Glycogène,

Inuline,

Lichénine,

Mucilages,

III. *Tétraglucosides:* $C^{12}H^{10}O^{10}$ ($C^{36}H^{30}O^{30}$).

Cellulose,

IV. *Polyglucosides plus élevés.*

Principes ligneux divers,

Tunicine.

Tous ces principes doivent jouer, et jouent en effet, le rôle d'alcools polyatomiques; car ils se combinent directement avec l'acide sulfurique concentré, en formant des acides conjugués; avec l'acide nitrique fumant, en formant des composés explosifs; ils s'unissent avec l'acide acétique hydraté, et surtout anhydre, avec les chlorures acides, ainsi qu'avec les corps organiques analogues, en formant des composés semblables aux glycérides, etc., etc.

Entrons maintenant dans la description individuelle des plus importants d'entre eux.

§ 2. — **Diglucosides** : $C^{24}H^{20}O^{20}$.

I. — *Dextrine.*

1. La dextrine résulte de la transformation de l'amidon sous l'influence des acides ou de la diastase.

Pour la préparer, on imbibe 1,000 kilog. de fécule avec un mélange de 300 kilog. d'eau et de 2 kilog. d'acide nitrique ordinaire.

On sèche la pâte à l'air libre, et on dispose la masse en couches minces, dans une étuve que l'on maintient vers 120° pendant une heure. Au bout de ce temps, la matière est devenue soluble dans l'eau, et elle ne se colore plus par l'iode en bleu, mais seulement en pourpre. C'est la dextrine commerciale. Elle renferme du glucose et une proportion variable d'amidon soluble. Pour la purifier, on la dissout dans 4 à 5 parties d'eau froide, on filtre et on verse la liqueur dans plusieurs fois son volume d'alcool fort : la dextrine se précipite, tandis que le glucose demeure dissous. On dessèche la dextrine, on la redissout et on répète trois ou quatre fois les mêmes traitements.

2. La dextrine se présente sous la forme d'une masse gommeuse, amorphe et transparente. Elle est hygrométrique, très-soluble dans l'eau, à laquelle elle communique une certaine viscosité. Elle se dissout dans l'alcool faible; mais elle est insoluble dans l'alcool concentré et dans l'éther. Son pouvoir rotatoire :

$$\alpha j = +138°7.$$

3. La chaleur et les réactifs agissent sur la dextrine, à peu près comme sur l'amidon. Chauffée à 100° avec les acides organiques, elle s'y combine en formant, en petite quantité, des corps neutres analogues aux glucosides. L'acide nitrique fumant la dissout et l'acide sulfurique précipite de cette solution la *dextrine tétranitrique :*

$$C^{24}H^{16}O^{16}(AzHO^{6})^{4}.$$

La dextrine se combine aussi avec les bases. Elle est précipitée par l'acétate de plomb ammoniacal, sans l'être par l'acétate neutre ou tribasique.

II. — *Glycogène ou dextrine animale.*

Pour l'extraire, on coupe le foie frais en morceaux et on le fait bouillir pendant une heure avec de l'eau; on filtre et on précipite par l'alcool. Le dépôt recueilli est mis en ébullition avec de la potasse, pour dissoudre les corps gras et azotés. On étend avec de l'eau, on filtre et on précipite de nouveau par l'alcool. On redissout le précipité dans l'acide acétique et on le reprécipite encore par l'alcool, etc.

Le glycogène est une poudre amorphe, qui forme avec l'eau une liqueur opalescente. Il retient à froid 6 équivalents d'eau.

L'iode le colore en rouge violacé. Les acides étendus, la diastase, la salive, le changent en glucose ordinaire. Avec l'acide nitrique fumant, il fournit un dérivé nitrique; l'acide étendu l'oxyde, sans produire d'acide mucique.

III. — *Gomme soluble ou arabine.*

1. Ce principe est sécrété par diverses espèces d'acacias. La gomme arabique est principalement formée de gomme soluble, unie avec de la chaux et de la potasse (*gummates* alcalins).

Pour obtenir l'arabine pure, on dissout dans l'eau la gomme arabique, on ajoute à la liqueur de l'acide chlorhydrique et on verse le mélange dans l'alcool. On obtient un précipité amorphe, d'un blanc laiteux, qui prend un aspect vitreux par la dessiccation.

2. Ce corps séché à 100° répond à la composition $C^{24}H^{20}O^{20}+2Aq$: il perd son eau de cristallisation vers 120°.

L'arabine est très-soluble dans l'eau qu'elle rend visqueuse; elle est insoluble dans l'alcool.

Elle est lévogyre :

$$\alpha_j = -56^\circ \text{ environ}.$$

L'arabine chauffée entre 120° et 150° devient insoluble. Elle éprouve la même transformation lorsqu'on verse une solution concentrée d'arabine à la surface d'une couche d'acide sulfurique.

3. L'arabine forme avec la potasse, la chaux, la baryte des sels solubles. Elle est précipitée par l'acétate de plomb tribasique.

Les combinaisons de l'arabine avec les bases deviennent insolubles lorsqu'on les chauffe, circonstance qui se présente avec la gomme arabique. La gomme des cerisiers et des pruniers est formée par un mélange des combinaisons solubles et des combinaisons insolubles, lesquelles forment ce qu'on appelait autrefois la *cérasine*. Lorsqu'on fait bouillir ces combinaisons insolubles avec de l'eau pendant quelque temps, elles redeviennent solubles, en même temps que l'arabine reprend ses propriétés primitives.

4. L'arabine bouillie avec l'acide sulfurique étendu se change en glucose, ou plutôt en galactose,

5. L'acide nitrique ordinaire oxyde l'arabine, en produisant les acides mucique, saccharique, tartrique et oxalique.

Il est probable qu'il existe dans la nature plusieurs principes gommeux, isomériques avec l'arabine; mais leur étude reste à faire.

6. *Arabides*. — Ce sont les combinaisons de l'arabine avec les acides et les autres corps. Tel est l'*arabide nitrique*, corps explosif, obtenu avec l'acide nitrique fumant.

Un mélange de gomme et d'acide gallique précipite la gélatine à la façon du tannin (acide glucosogallique), ce qui semble indiquer l'existence d'un *arabide gallique*.

Les mucilages représentent aussi des *arabides*, dérivés probablement de plusieurs molécules d'arabine.

Enfin les *matières pectiques* se rapprochent des arabides, par la propriété de fournir de l'acide mucique sous l'influence de l'acide nitrique. Ce sont probablement des combinaisons de l'arabine (ou d'une gomme isomère) avec quelques autres principes.

Décrivons brièvement les matières pectiques, d'après les faits connus jusqu'ici, lesquels réclament de nouvelles études.

7. *Pectose*. — C'est une matière neutre, non azotée, insoluble dans l'eau et l'alcool, que l'on suppose être contenue dans les fruits verts et dans quelques racines (carottes, navets, betteraves). Pendant la maturation des fruits, ou par l'ébullition avec les acides faibles, elle se change en *pectine* soluble.

8. *Pectine*. — La pectine peut être extraite du suc des poires mûres.

On précipite la chaux par l'acide oxalique, l'albumine par le tannin, on filtre et on verse de l'alcool dans la liqueur : la pectine se

précipite. On la redissout dans l'eau et on la reprécipite à plusieurs reprises par l'alcool. La pectine est solide, amorphe; elle se dissout dans l'eau en formant une solution épaisse, précipitable par l'alcool, soit en gelée, soit en filaments, selon la concentration. L'acétate de plomb ne la précipite pas; mais bien l'acétate tribasique. Bouillie avec l'eau pendant longtemps, la pectine se change en *parapectine*, soluble dans l'eau et précipitable par l'acétate de plomb.

9. *Acide pectique.* — Les alcalis étendus et froids changent la pectine en acide gélatineux (*acide pectosique*), lequel, sous l'influence un peu plus énergique des mêmes alcalis, devient de l'*acide pectique*.

Les mêmes changements se produisent sous l'influence de *la pectase*, ferment soluble et précipitable par l'alcool que renferme le jus de carotte; ce sont eux qui semblent déterminer la prise en gelée de certains sucs de fruits.

On prépare l'acide pectique en faisant bouillir les carottes lavées, puis râpées, avec de l'acide chlorhydrique faible; on filtre, on fait bouillir avec de la soude qui forme un pectate soluble, on filtre et on précipite l'acide pectique par l'acide chlorhydrique.

L'acide pectique se présente sous la forme d'une gelée, insoluble dans l'eau et l'alcool, se desséchant en une masse transparente et répondant à la formule brute $C^{16}H^{11}O^{15}$.

Les alcalis étendus le dissolvent sans altération; mais les alcalis concentrés le modifient, de telle sorte que les acides ne le reprécipitent plus (*acide métapectique*). Bouilli pendant longtemps avec l'eau, il éprouve le même changement. La pectase finit aussi par produire le même effet.

10. *Acide métapectique.* — On fait bouillir pendant une heure avec un lait de chaux des betteraves, râpées et lavées à grande eau; on filtre, on évapore en sirop et on précipite le métapectate de chaux par l'alcool. On le redissout dans l'eau, on précipite la chaux par l'acide oxalique, on neutralise la liqueur par l'ammoniaque; on ajoute de l'acétate de plomb neutre, on filtre et on ajoute de l'ammoniaque à la liqueur, ce qui précipite le métapectate de plomb. On le décompose par l'hydrogène sulfuré et l'on évapore au bain-marie.

L'acide métapectique est très-soluble dans l'eau et l'alcool. Il est franchement acide. Ses sels sont généralement solubles; quelques-uns paraissent exister dans les végétaux.

§ 3. — **Triglucosides** : $C^{36}H^{30}O^{30}$.

I. — *Amidon*: $C^{12}H^{10}O^{10}(C^{24}H^{20}O^{20})$?

1. *Etats naturels.*— L'amidon ou matière amylacée est très-répandu dans le règne végétal. On le rencontre dans les racines, les rhizômes, les tubercules, les bulbes d'une multitude de plantes; on le trouve aussi dans la partie médullaire des tiges de palmier et dans les fruits et les semences d'un grand nombre de végétaux, spécialement des céréales, des légumineuses.

On donne spécialement le nom d'*amidon* à la matière amylacée extraite des céréales et le nom de *fécule*, à celle des pommes de terre. L'*arrowroot* est une fécule alimentaire retirée des racines du *Maranta arundinacea*. Le *sagou* s'extrait de diverses espèces de palmiers (*sagus Rhumphii*, *S. farinifera*, *S. genuina*). La *moussache* est la fécule de la racine d'une euphorbiacée, le manioc (*manihot utilissima*). Séchée sur des plaques chaudes, elle se gonfle et s'agglomère en constituant le *tapioca*.

2. *Préparation.* — 1° Pour extraire la fécule de pommes de terre, on râpe celles ci, on délaye la pulpe dans l'eau et on la lave sur un tamis, à l'aide d'un filet d'eau. Les globules de la fécule sont entraînés par l'eau qui les tient en suspension; mais ils se déposent lorsqu'on abandonne la liqueur à elle-même. On lévige à plusieurs reprises le dépôt dans l'eau froide; la fécule se dépose d'abord, tandis que les débris de tissu cellulaire demeurent plus longtemps en suspension et peuvent être décantés avec l'eau.

2° Pour extraire l'amidon du blé, on réduit la farine en pâte et on la malaxe sous un filet d'eau; le gluten ou matière azotée s'agglomère, tandis que les globules d'amidon sont entraînés ; ils traversent un tamis placé au-dessous et se déposent bientôt. Pour compléter la séparation du gluten, on ajoute dans les cuves qui renferment l'amidon humide quelques centièmes d'eau sûre (eau provenant des fermentations précédentes), afin de détruire le gluten par fermentation. Au bout de quelques jours, on lave de nouveau l'amidon à l'eau pure. On l'égoutte dans des paniers d'osier; on complète l'égouttage sur une aire en plâtre, et on sèche rapidement dans une étuve. La masse se divise en prismes irréguliers, par suite du retrait; c'est l'*amidon en aiguilles*.

Un procédé plus ancien consiste à faire fermenter directement la farine sous l'influence des eaux sûres. L'amidon résiste de préférence ;

mais ce procédé est fort insalubre, à cause des gaz putrides qui se dégagent.

3. *Propriétés.* — L'amidon constitue une poudre blanche, formée par des granules d'apparence organisée, sphéroïdes, ovoïdes ou polyédriques par suite de la pression des globules voisins. Leur diamètre varie de 2 à 185 millièmes de millimètre. Voici les dimensions différentes du principe amylacé, tiré des plantes les plus communes :

	mm mm		mm
Grains amylacés des pommes de terre.	0,185 à 0,140,	millet.	0,010,
Grosses fèves, sagou, lentilles. . . .	0,075 à 0,067,	panais.	0,007,
Blé, patates, gros pois.	0,050 à 0,040,	graines de betteraves. .	0,004,
Haricots, sorgho rouges, maïs.	0,036 à 0,025,	graines du chenopodium quinoa.	0,002.

Les granules sont formés de couches concentriques emboîtées les unes dans les autres et qui paraissent s'être déposées successivement à la surface intérieure d'une première cellule. La dernière couche déposée, c'est-à-dire la plus centrale, offre à l'intérieur un espace vide, qui présente sous le microscope l'apparence d'une dépression appelée *hile*. Il est probable que l'amidon lui-même n'est pas réellement organisé, mais qu'il doit son apparence à la cellule qui lui a servi de moule primitif.

La densité de l'amidon est 1,53.

La fécule sèche du commerce renferme 18 p. 100 d'eau; dont elle perd la moitié dans le vide et le reste à 100°.

L'amidon est insoluble dans l'alcool et dans l'éther, ainsi que dans l'eau froide. Cependant lorsqu'on le broie avec ce liquide, la liqueur filtrée bleuit par l'iode.

4. *Action de l'eau.* — Au contact de l'eau chauffée vers 60 à 70° l'amidon se gonfle énormément, sans se dissoudre; chaque globule absorbe de l'eau, jusqu'à prendre un volume égal à vingt-cinq ou trente fois son volume premier. Quand la quantité d'eau est insuffisante, les globules se soudent et constituent l'*empois*, masse gélatineuse et translucide. A l'ébullition, l'amidon, mis en présence d'une grande quantité d'eau, passe en partie à l'état d'*amidon soluble*, en même temps qu'une partie demeure en suspension et en flocons assez fins pour traverser les filtres.

Amidon soluble. — L'amidon soluble se prépare plus rapidement en faisant bouillir l'amidon avec une solution de chlorure de zinc; ou bien encore en délayant ensemble 3 parties d'acide sulfurique et 2 parties d'amidon; au bout d'une demi-heure, on verse le tout dans une grande quantité d'alcool, qui précipite l'amidon soluble.

La substance obtenue est incolore, amorphe, très-soluble dans

l'eau froide ou chaude, mais insoluble dans l'alcool. Elle offre la même composition que l'amidon.

Son pouvoir rotatoire : $\alpha j = + 211°$.

5. *Chaleur.* — L'amidon ordinaire, maintenu pendant longtemps à 100°, se change en amidon soluble. A 160°, il fournit la dextrine. Ces changements successifs se produisent dès 100°, sous l'influence prolongée de l'eau, et plus rapidement encore par ébullition avec la potasse.

Pyrodextrine. — Vers 210°, l'amidon perd les éléments de l'eau et fournit la *pyrodextrine*, $C^{96}H^{74}O^{74}$(?) : matière solide, brune, cassante, insoluble dans l'alcool ordinaire et dans l'éther, très-soluble dans l'eau. Sa dissolution est visqueuse et colorée d'une teinte sépia fort intense. Elle est plus stable que les dérivés des sucres et résiste à une température de 210° et à l'influence momentanée des acides dilués. Si ces derniers sont concentrés, elle devient insoluble. Elle réduit le tartrate cupropotassique et elle est précipitée par la baryte et par l'acétate de plomb ammoniacal.

6. *Oxygène.* — L'acide nitrique étendu, bouilli avec l'amidon, fournit une grande quantité d'acide oxalique. Cet acide prend aussi naissance sous l'influence de la potasse fondante.

Distillé avec le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique, l'amidon produit de l'acide formique et de l'acide carbonique.

Si l'on opère avec le même oxyde et l'acide chlorhydrique, on obtient en même temps un peu de chloral, $C^4HCl^3O^2$.

7. *Iode.* — La solution d'amidon, l'empois, l'amidon, se colorent en bleu intense au contact de petites quantités d'iode. Il suffit de un cinq centième de milligramme d'iode pour produire cette réaction, lorsqu'on opère avec les précautions convenables.

La belle liqueur bleue, ainsi obtenue, présente un phénomène singulier, c'est de se décolorer par la chaleur et de se colorer de nouveau par le refroidissement, ce double phénomène pouvant être reproduit un grand nombre de fois. Cependant, au bout d'un certain temps, il cesse, soit parce que l'iode s'est en partie volatilisé, soit aussi parce qu'il est transformé en acide iodhydrique.

Lorsqu'on ajoute à la liqueur bleue quelques gouttes d'une solution de sulfate de soude ou de chlorure de calcium, on précipite l'*iodure d'amidon*, sous la forme de flocons bleus.

L'amidon soluble est coloré en bleu par l'iode, comme l'amidon ordinaire.

8. *Alcalis.* — Les alcalis se combinent avec l'amidon ordinaire. Au contact de la potasse ou de la soude, il se gonfle, et si l'on chauffe, il devient amidon soluble.

L'amidon soluble est précipité par l'eau de baryte, l'eau de chaux, etc., en formant des composés particuliers.

9. *Acides.* — Nous distinguerons les réactions de dédoublement et les combinaisons.

1° *Dédoublement.* — L'amidon, bouilli avec les acides minéraux étendus, fournit de la *dextrine* et du *glucose.*

Ces deux corps prennent naissance simultanément et conformément à l'équation suivante :

$$C^{36}H^{30}O^{30} + H^2O^2 = C^{24}H^{20}O^{20} + C^{12}H^{12}O^{12}.$$

Mais il est difficile d'obtenir ce dédoublement dans toute sa rigueur, parce que la dextrine se change à son tour en glucose sous l'influence prolongée des acides.

2° *Combinaisons.* — L'amidon, chauffé vers 160° avec les acides organiques hydratés ou mieux anhydres, s'y combine, en formant des *amylides,* comparables aux glycérides.

Des composés analogues semblent exister dans les végétaux.

A froid, l'acide sulfurique concentré forme avec l'amidon un acide conjugué, analogue à l'acide mannisulfurique.

L'acide nitrique fumant dissout l'amidon, et l'eau précipite de la solution l'*amylide nitrique* (*xyloïdine* ou *pyroxam*), $C^{36}H^{24}O^{24}(AzHO^6)^3$, corps blanc, explosif, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther. Traité par le chlorure ferreux, il dégage du bioxyde d'azote et régénère l'amidon soluble.

Le tannin précipite l'amidon soluble de ses dissolutions.

10. *Ferments.* — L'amidon résiste à l'action de la levûre de bière. Cependant il peut éprouver les fermentations lactique et butyrique. Mais l'une des plus remarquables transformations qu'il éprouve est celle que lui fait subir la diastase, principe contenu dans l'orge germée. En effet l'amidon, chauffé avec de l'eau et une infusion d'orge germée vers 65 à 70°, se décompose en formant de la *dextrine* et du *glucose.*

Lorsque tout l'amidon a disparu, l'action de la diastase s'exerce sur la dextrine elle-même et la change en glucose. Cette réaction complète a surtout lieu lorsqu'on détruit le glucose formé d'abord, par exemple, en soumettant la liqueur à la fermentation alcoolique.

Diastase. — Voici comment on prépare la diastase elle-même.

On prend de l'orge d'une même récolte, en bon état, soumise à une germination régulière. Lorsque sur presque tous les grains la gemmule vient d'acquérir une longueur égale à celle du fruit, on se

hâte d'opérer la dessication, à l'aide d'un courant d'air dont la température ne dépasse pas 50°. Dès que les radicelles sont desséchées, au point d'être toutes friables, on les élimine ainsi que les grains non germés. L'orge germée ainsi obtenue est réduite en poudre grossière et macérée pendant une heure ou deux, dans environ deux fois son volume d'eau à 30°.

On presse le tout et on filtre sur un linge mouillé, le plus rapidement possible. Le liquide obtenu est chauffé jusqu'à 70°, dans un bain-marie maintenu à 75°. Dès que l'albumine est coagulée, on filtre avec les mêmes soins que ci-dessus. On verse de l'alcool dans la liqueur en agitant, afin d'éviter que l'alcool se trouve en excès là où il tombe. La diastase précipitée est recueillie sur un filtre, enlevée humide, étendue sur une lame de verre, desséchée rapidement dans un courant d'air, enfin pulvérisée.

C'est une matière azotée, blanche, amorphe, très-soluble dans l'eau. Son action sur l'amidon s'exerce même à—15°; elle augmente avec la température jusqu'à 65 à 70°; mais elle disparaît vers 85°.

Le ferment soluble de la levûre (p. 156 et p. 359), la salive, le suc pancréatique et diverses matières azotées en voie d'altération, agissent sur l'amidon comme la diastase.

II. — *Paramylon.*

Le paramylon est contenu dans un infusoire, l'*euglena viridis*. Ce corps est contitué par des granules plus petits que ceux de l'amidon. Il est insoluble dans l'eau. L'iode ne le colore pas. La diastase est sans action sur lui. Mais l'acide chlorhydrique concentré le change en glucose fermentescible.

III. — *Inuline.*

1. L'inuline existe dans les racines d'aunée (*Inula helenium*), de chicorée, de pyrèthre, dans les bulbes de colchique, dans les tubercules de dahlia, dans le topinambour.

Pour l'extraire, on réduit les tubercules de dahlia en pulpe et on les lave sous un filet d'eau : il passe un liquide laiteux qui dépose l'inuline.

2. L'inuline est constituée par des granules semblables à ceux de l'amidon. Elle se gonfle dans l'eau froide, sans s'y dissoudre notablement; mais elle se dissout en grande quantité dans l'eau bouillante; cette solution est précipitée par l'alcool.

L'inuline est lévogyre :

$$\alpha_j = -34°4.$$

3. L'inuline n'est pas bleuie par l'iode, qui lui communique cependant une teinte brune, fugitive. Elle réduit à chaud les sels de cuivre et d'argent en présence de l'ammoniaque

L'acétate de plomb tribasique ne la précipite pas.

Bouillie avec l'eau et surtout avec les acides étendus, l'inuline se change en *lévulose*.

IV. — *Lichénine*.

La lichénine est contenue dans les cellules du lichen d'Islande et de diverses autres espèces de lichens et de mousses.

Pour l'extraire, on épuise le lichen d'Islande par l'éther, l'alcool, la potasse diluée, l'acide chlorhydrique étendu; puis on fait bouillir le résidu avec l'eau et on filtre la liqueur bouillante. Par refroidissement elle se prend en une masse gélatineuse. Si on verse la liqueur bouillante dans l'alcool, il se forme un précipité blanc, qui se dessèche sous la forme d'une masse fragile, jaunâtre, translucide.

La lichénine se gonfle dans l'eau froide et se dissout dans l'eau bouillante, en formant une liqueur mucilagineuse, qui se prend en gelée par le refroidissement. Elle est insoluble dans l'alcool et l'éther. L'acide sulfurique étendu et bouillant, la change en un glucose.

Avec l'acide nitrique, elle ne fournit pas d'acide mucique.

V. — *Bassorine et mucilages*.

La gomme de Bassora (produite par un cactus) et la gomme adraganthe (produite par les astragales d'Orient), se gonflent sous l'influence de l'eau froide ou bouillante et se changent en une gelée transparente.

Les semences de lin, de coing, les feuilles, les fleurs et la racine de guimauve, etc., renferment des principes analogues (mucilages), souvent mélangés avec de la gomme soluble et même avec de l'amidon; ce qui arrive par exemple dans le *salep*, bulbe de l'*Orchis mascula*.

Séchée à 100°, la bassorine offre la même composition que l'amidon et la cellulose. Bouillie avec l'acide sulfurique, elle paraît fournir d'abord de la gomme soluble et un glucose fermentescible; puis elle se change entièrement en un glucose.

L'acide nitrique oxyde la bassorine et les mucilages, avec production d'*acide mucique*.

§ 4. — **Tétraglucosides** : $C^{48}H^{40}O^{40}$. — **Cellulose** : $C^{12}H^{10}O^{10}(C^{36}H^{30}O^{30})$.

1. *Origine*. — Les tissus végétaux sont constitués en grande partie par des principes isomériques et insolubles, correspondant à des multiples de la formule $C^{12}H^{10}O^{10}$. Ces divers principes jouissent de propriétés analogues, sans être cependant tout à fait identiques. Traités à plusieurs reprises par les acides et les alcalis étendus, ils éprouvent divers changements, encore mal connus, à la suite desquels ils sont ramenés à un état commun, désigné sous le nom de *cellulose*.

Les jeunes cellules végétales, la moelle de sureau, le coton, le vieux linge, après un long usage et de nombreux blanchissages, enfin le papier (non collé) sont constitués par de la cellulose presque pure. Pour isoler celle-ci, on fait tremper l'une quelconque de ces subtances dans l'eau, puis on la fait bouillir avec une solution faible de potasse caustique ; on la lave de nouveau ; on la délaye dans l'eau et l'on dirige un courant de chlore ; on lave de nouveau, on sèche, on épuise par l'acide acétique concentré et bouillant, par l'alcool, par l'éther, enfin par l'eau, et l'on fait sécher à 100°.

2. La cellulose est solide, blanche, translucide, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, les acides et les alcalis étendus.

Sa densité est égale à 1,45. Un seul liquide la dissout, savoir : l'oxyde de cuivre ammoniacal. Elle est précipitée de cette solution par l'eau, par les acides étendus et par certains sels. La cellulose se sépare sous forme gélatineuse et se dessèche, en conservant l'état amorphe.

3. *Chaleur*. — La cellulose, soumise à l'action de la chaleur, se décompose au-dessus de 200°, en laissant du charbon et en fournissant divers gaz, de l'eau, de l'acide acétique et des produits empyreumatiques fort complexes.

4. *Hydrogène*. — La cellulose, chauffée à 280° avec l'acide iodhydrique très-concentré, éprouve une réduction complète, de même que les autres principes organiques. Il se produit des carbures forméniques et spécialement l'*hydrure de tétradécylène*, $C^{24}H^{26}$.

5. *Oxygène*. — La cellulose, bouillie avec l'acide nitrique ordinaire, est violemment attaquée et produit finalement de l'*acide oxalique*. L'hydrate de potasse fondu forme également, vers 160°, de l'acide oxalique.

Le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique produisent de l'*acide formique*.

6. *Alcalis*. — Les alcalis gonflent la cellulose et la colorent en

brun, surtout sous l'influence du contact de l'air. Il paraît se former d'abord de véritables combinaisons, insolubles dans l'alcool, mais que l'eau décompose. A une plus haute température, la cellulose s'oxyde en formant de l'acide oxalique, comme il vient d'être dit.

7. *Acides.* — Les acides produisent sur la cellulose deux ordres d'effets très-distincts : transformations et combinaisons.

I. — *Transformations.*

1° Si l'on imbibe la cellulose avec l'acide sulfurique concentré et qu'on enlève presque aussitôt cet acide par des lavages à l'eau, la cellulose se trouve avoir acquis certaines propriétés analogues à l'amidon : elle se gonfle dans l'eau et donne avec l'iode une coloration bleue. L'acide chlorhydrique concentré et froid, le chlorure de zinc sirupeux produisent sur la cellulose un effet analogue. La charpie, substance désagrégée par les lavages et un long usage, se colore déjà en bleu par places sous l'influence de l'iode.

Le papier trempé dans l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, puis lavé à grande eau et séché, constitue une matière cohérente et demi-translucide, désignée sous le nom de *parchemin végétal.* Dans cette circonstance, la matière colorable par l'iode se forme et détermine une sorte d'encollage naturel de la fibre du papier.

2° Prolonge-t-on l'action à froid de l'acide sulfurique concentré sur la cellulose et la fait-on bouillir avec du chlorure de zinc ou de l'acide chlorhydrique, la cellulose se transforme bientôt en *cellulose soluble.* On isole ce composé comme l'amidon soluble. Il possède des propriétés analogues. Cependant le pouvoir rotatoire de la cellulose soluble est nul ; tandis que celui de l'amidon soluble est égal à +211°.

3° Sous l'influence plus prolongée des acides, on obtient à la fois une *dextrine spéciale*, dextrogyre, mais dont le pouvoir rotatoire est plus faible que celui de la dextrine d'amidon ; et un *glucose* fermentescible. Finalement tout se transforme en un mélange de deux glucoses fermentescibles (*sucre de chiffons*), l'un identique avec le glucose ordinaire ; l'autre en cristaux plus durs et plus brillants, mais qui n'a pas été autrement étudié.

Les transformations successives de la cellulose répondent probablement à une série de dédoublements réguliers. Il est même probable qu'il existe plusieurs celluloses distinctes, susceptibles d'éprouver des dédoublements différents.

4° L'acide sulfurique concentré et l'acide chlorhydrique très-concentré, maintenus en contact avec la cellulose pendant quelques jours, finissent par la transformer en produits noirs et ulmiques. Le

même changement s'opère immédiatement lorsque le papier ou le coton sont mis en contact avec le fluorure de bore gazeux.

II. — *Combinaisons* (*cellulosides*).

1° La cellulose (coton ou papier), chauffée vers 180° avec les acides organiques (stéarique, benzoïque, acétique, butyrique) monohydratés, ou mieux anhydres, s'y combine, en donnant naissance à des composés neutres, analogues aux glucosides. On obtient également des traces de composés semblables en broyant le coton avec un mélange d'acide sulfurique et d'acide butyrique, ou d'un acide du même genre. Mais les acides qui se combinent le plus aisément à la cellulose sont l'acide sulfurique, lequel forme à froid un acide conjugué, et surtout l'acide nitrique.

2° *Cellulosides nitriques.* — L'acide nitrique forme, avec la cellulose, trois composés distincts, confondus sous les noms de *coton-poudre*, *fulmi-coton*, ou *pyroxyle* :

Celluloside hexanitrique.	$C^{48}H^{28}O^{28}(AzHO^6)^6$,
Celluloside octonitrique.	$C^{48}H^{24}O^{24}(AzHO^6)^8$,
Celluloside décanitrique.	$C^{48}H^{20}O^{20}(AzHO^6)^{10}$.

On prépare le celluloside décanitrique (*poudre coton proprement dite*) en plongeant du coton cardé dans un mélange de 1 volume d'acide nitrique fumant et de 3 volumes d'acide sulfurique; on laisse tremper pendant dix minutes, puis on lave à grande eau et l'on sèche à la température ordinaire.

Le composé décanitrique conserve l'aspect du coton, sauf qu'il est un peu plus rude au toucher. Il est insoluble dans tous les dissolvants (eau, alcool, éther, acide acétique, oxyde de cuivre ammoniacal).

C'est un corps extrêmement explosif, qui s'enflamme au contact d'un corps chaud, par le choc, ou lorsqu'il est porté à la température de 120°. Il brûle subitement, sans laisser de résidu, et en dégageant un grand volume de gaz (acide carbonique, oxyde de carbone, vapeur d'eau, etc.).

En raison de cette propriété, on a essayé de le substituer à la poudre dans l'artillerie. On y a renoncé, d'abord parce que la détonation est trop brusque et brise les armes; et parce que la poudre coton est sujette à éprouver une décomposition spontanée, qui a donné lieu à de terribles accidents.

Cependant le pouvoir explosif de la poudre coton, très-supérieur à celui de la poudre ordinaire, à cause du grand volume des gaz for-

més, offre certains avantages : spécialement lorsque la matière est réduite par la compression à un très-petit volume (*poudre coton comprimée*). On l'emploie aujourd'hui dans les travaux de mines.

Chauffée avec la potasse, la poudre coton brunit et se dissout en partie, avec formation de nitrates alcalins.

Chauffée avec une solution de protochlorure de fer, elle dégage du bioxyde d'azote et régénère le coton avec ses propriétés primitives.

Le *celluloside octonitrique* (*collodion*) se prépare : soit par la réaction de l'acide nitrique seul sur le coton, soit en traitant le coton par un mélange de 4 parties de nitre, 3 parties d'acide sulfurique ordinaire et 3 parties d'acide sulfurique fumant, le tout étant chauffé vers 70°. Ce composé se dissout dans un mélange de 80 parties d'éther et de 20 parties d'alcool. La liqueur évaporée en couche mince sur une surface plane, abandonne le collodion, sous la forme d'une membrane mince et continue, transparente, adhérente et imperméable à l'eau. Ce corps est employé en chirurgie et en photographie.

§ 5. — **Polysaccharides d'un ordre élevé** : $(C^{12}H^{10}O^{10})^n$.

I. — *Principes ligneux.*

Les matières constitutives des cellules et des fibres végétales n'offrent pas en général les propriétés complètes de la cellulose. Les réactions de ces matières et leur résistance à l'action des réactifs sont fort différentes.

Par exemple, les parois des vaisseaux, la fibre végétale, la membrane épidermique des feuilles, le tissu utriculaire des rayons médullaires du bois sont constitués par une matière insoluble dans l'oxyde de cuivre ammoniacal, tandis que la cellulose s'y dissout. C'est seulement après avoir bouilli longtemps avec l'eau ou avec les acides étendus, que ces tissus se dissolvent dans le réactif. La résistance de ces diverses substances à l'acide sulfurique est également plus ou moins prolongée. De telles différences s'expliquaient autrefois par l'influence inégale de la cohésion ; mais il est probable qu'elles répondent à des principes divers, doués d'une constitution distincte.

Ces principes sont peut-être des corps plus condensés que la cellulose, transformables en principes isomériques plus simples, par le fait même des prétendues purifications qui les amènent à l'état de cellulose.

C'est ainsi que la paille, bouillie pendant douze heures avec de l'eau renfermant un dixième d'acide chlorhydrique, donne naissance à 25 centièmes de glucose et à une matière fibreuse plus résistante que la paille primitive : il semble que cette matière résulte d'un dédoublement.

Le bois de sapin, de hêtre ou de peuplier, produit dans ces mêmes conditions 22 à 30 centièmes de glucose et une matière fibreuse nouvelle, etc. Il serait facile de multiplier ces faits.

Ils conduisent à admettre l'existence de certains principes ligneux, tels que $C^{60}H^{50}O^{50}$, transformables par une première réaction en glucose et en cellulose $C^{48}H^{40}O^{40}$,

$$C^{12}H^{10}O^{10}(C^{48}H^{40}O^{40}) + H^2O^2 = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{48}H^{40}O^{40};$$

équation qui répond à peu près aux proportions de glucose observées. Il existe sans doute des polyglucosides encore plus condensés; mais tous ces faits réclament une étude nouvelle.

Matières incrustantes et subéreuses. — Les tissus végétaux ne sont pas uniquement constitués par les polyglucosides, isomères de la cellulose. On rencontre en outre dans le bois les *matières incrustantes*, beaucoup plus riches en carbone et plus pauvres en hydrogène; divers corps *résineux* et colorants, etc. Dans l'écorce se trouve aussi le *suber*, corps insoluble caractérisé par la propriété de fournir de l'acide subérique sous l'influence de l'acide nitrique.

II. — *Tunicine (cellulose animale).*

1. Cette matière est contenue dans le manteau des tuniciens et des ascidies; elle offre une étroite parenté avec la chitine, à laquelle elle se trouve associée en proportion variable dans les enveloppes d'un grand nombre d'articulés.

2. Pour obtenir la tunicine, on fait bouillir les enveloppes des mollusques tuniciens avec de l'acide chlorhydrique, d'abord étendu, puis concentré ; on lave et on fait bouillir de nouveau avec la potasse caustique et concentrée. On lave encore et on dessèche le produit.

3. On obtient une masse blanche, qui montre encore la structure des organes dont elle a été extraite.

4. La tunicine est colorée en jaune par l'iode; mais si on l'imbibe d'abord d'acide sulfurique, l'iode lui communique ensuite une coloration bleue. L'oxyde de cuivre ammoniacal a peu d'action sur la tunicine.

La tunicine peut être chauffée sans altération avec la potasse fon-

dante, jusque vers 200°, température à laquelle la cellulose est rapidement détruite.

On peut également la faire bouillir avec l'acide chlorhydrique concentré sans l'altérer. Bouillie avec l'acide sulfurique étendu pendant plusieurs semaines, elle n'est pas altérée sensiblement. Le fluorure de bore ne la carbonise pas.

Tous ces caractères distinguent la tunicine de la cellulose et des principes ligneux; car ils attestent une stabilité bien plus grande.

4. Cependant la tunicine sèche, délayée dans l'acide sulfurique concentré, s'y liquéfie. En versant alors le liquide goutte à goutte dans cent fois son poids d'eau bouillante et en faisant bouillir pendant une heure, la tunicine se convertit en un *glucose* fermentescible.

5. *Chitine.* — La *chitine*, principe insoluble constitutif de l'enveloppe d'un grand nombre d'articulés, peut être regardée comme formée par la combinaison de la tunicine avec une matière albuminoïde. On l'isole par des traitements réitérés à l'aide des alcalis et des acides bouillants. Elle a la propriété de fournir du *glucose* sous les influences de l'acide sulfurique concentré et de l'eau, employés comme ci-dessus.

§ 6. — **Principes ulmiques et charbonneux.**

A l'histoire des polysaccharides se rattache celle des *principes ulmiques et charbonneux*, qui dérivent des hydrates de carbone par la réunion d'un nombre de molécules plus ou moins considérable en une seule molécule, avec déshydratation. Ces phénomènes sont accompagnés en général par un changement dans la fonction chimique; car les principes ulmiques possèdent pour la plupart des propriétés acides.

La théorie de ces corps est fort difficile à établir, en raison de leur état physique et de leur équivalent élevé: cependant, quels que soient les obstacles que présente l'étude de ces substances, elle est d'une haute importance, en raison de son application à un grand nombre de substances naturelles.

En effet le *terreau* et les *engrais* naturels sont constitués par des principes du même ordre, que l'on a désignés sous les noms d'*acides géique*, *crénique*, *apocrénique*, *fumique*, etc., et qui paraissent jouer un certain rôle dans les phénomènes de la végétation.

Les *tourbes*, les *lignites*, la *houille*, l'*anthracite*, dans la nature, les divers *charbons de bois* dans l'industrie humaine, représentent les

produits extrêmes des métamorphoses qui engendrent les produits ulmiques.

Résumons brièvement l'histoire de ces principes.

I. — *Dérivés ulmiques des sucres.*

Nous commencerons par les dérivés des sucres, c'est-à-dire par les dérivés des alcools que nous envisageons comme les générateurs des hydrates de carbone. Les sucres engendrent directement des dérivés condensés et déshydratés sous trois influences distinctes, celle de la chaleur, celle des acides et celle des alcalis.

1° *Dérivés des sucres par la chaleur.*

Les premiers produits formés aux dépens des sucres sous l'influence de la chaleur sont analogues au *caramel*. Ces premiers produits sont solubles dans l'eau; puis viennent des corps insolubles dans l'eau et solubles dans les alcalis.

Par exemple, le sucre de canne fournit d'abord la *caramélane*, $C^{24}H^{18}O^{18}$, corps brun, soluble dans l'eau, doué de propriétés acides équivoques.

Puis viennent le *caramélène*, $C^{72}H^{50}O^{50}$, et la *caraméline*, $C^{96}H^{52}O^{52}$, corps noirs, qui existent à l'état soluble et à l'état insoluble.

A une température plus haute, on obtient des matières insolubles et charbonneuses.

2° *Dérivés des sucres par les acides.*

Sous l'influence des acides concentrés (sulfurique, chlorhydrique), les sucres brunissent, puis noircissent dès la température ordinaire, pour peu que le contact se prolonge. En opérant avec le sucre de canne, on obtient d'abord, comme il a été dit, l'*acide glucique*, $C^{24}H^{18}O^{18}$ (p. 358), incristallisable, incolore, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool : c'est un acide tribasique.

Cet acide, bouilli pendant longtemps avec l'acide chlorhydrique ou avec l'acide sulfurique dilué, se change en *acide apoglucique*, $C^{48}H^{26}O^{26}$, corps brun, soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool, fort altérable.

Sous une influence plus prolongée des acides dilués, l'acide apoglucique brunit de plus en plus, en formant des corps noirs et insolubles dans l'eau; les uns sont encore acides et solubles dans les alcalis et même dans l'eau pure, quoique insolubles dans les solutions salines ou acides. : tel est l'*acide ulmique*, $C^{96}H^{34}O^{34}$.

Les autres sont neutres et insolubles dans toutes les liqueurs;

Ulmine. . . . . $C^{96}H^{28}O^{28}$.

Ces divers composés sont parallèles aux dérivés pyrogénés, sans leur être identiques. En effet, les premiers dérivés formés sous l'influence des acides sont doués d'un caractère acide bien plus prononcé que les dérivés pyrogénés correspondants.

3° *Dérivés des sucres par les alcalis.*

Sous l'influence des alcalis, les glucoses s'altèrent dès la température ordinaire, et les saccharoses au-dessus de 100°. Avec le glucose proprement dit, on obtient d'abord de l'*acide glucique*, (ou un corps isomère); puis viennent des acides bruns ou noirs, mal connus. La formation de ces corps est accompagnée par une absorption d'oxygène, lorsqu'elle a lieu au contact de l'air. Elle coïncide souvent avec le partage de la molécule sucrée en plusieurs composés nouveaux, lesquels se changent finalement vers 160°, en présence d'un excès d'alcali, en oxalate et carbonate.

Les mêmes réactions, au moins quant à leur sens général, s'appliquent aux polyglucosides, tels que l'amidon, les ligneux, etc.

Enfin, les mêmes acides bruns existent dans la nature. Ainsi certains arbres, les ormes par exemple, se couvrent parfois d'un ulcère noir et rongeant, renfermant de l'*ulmate de potasse.* Or la formation de ce corps est due à une sécrétion de carbonate de potasse, produite sous l'influence d'une maladie spéciale.

La tourbe, les lignites, les eaux des marais, la terre végétale renferment des acides analogues.

Non-seulement les glucoses peuvent être déshydratés, mais leurs combinaisons avec les acides, avec les alcools, avec les aldéhydes fournissent des dérivés analogues.

Quoique les réactions de tous ces corps soient mal définies, on peut cependant les ramener à l'état de principes volatils ou cristallisables. En effet, l'hydrate de potasse fondant les change en acide oxalique. L'acide iodhydrique, agissant par son hydrogène, offre surtout une efficacité remarquable. Par exemple, à 280°, sous l'influence de cet acide, l'ulmine est transformée dans les mêmes conditions et de la même manière que les principes organiques. Elle se change en carbures forméniques et spécialement en hydrure de tétradécylène, $C^{24}H^{26}$.

II. — *Dérivés ulmiques des autres principes organiques.*

La plupart des principes organiques, soumis à l'influence de l'acide sulfurique concentré; beaucoup de principes fixes, sous l'influence des alcalis ou de la chaleur, se changent en des composés humoïdes, neutres ou acides. Certains de ces composés contiennent de l'azote,

du soufre, etc. Bref, les corps ulmiques représentent une vaste famille de composés organiques, famille mal connue et mal définie, et qui résulte en général de la déshydratation des principes simples et de leur condensation simultanées.

III. — *Principes charbonneux.*

1. Le progrès successif de ces condensations finit par amener les matières organiques à l'état de charbon.

On sait en effet comment les charbons sont obtenus par la seule influence de la chaleur.

Les houilles représentent des produits analogues, formés dans des conditions naturelles.

2. Les substances charbonneuses n'ont guère de commun que leur insolubilité : en réalité, leur composition est très-diverse et très-compliquée ; elles renferment toutes de l'hydrogène, souvent de l'oxygène et de l'azote. Elles offrent certaines réactions propres.

3. Ainsi les matières charbonneuses, lorsqu'elles ont été obtenues à une température inférieure au rouge, peuvent fixer une certaine proportion des alcalis que l'on met en contact avec elles. Ces alcalis entrent dans des combinaisons spéciales, insolubles, et dont ils ne peuvent plus être séparés parfois, si ce n'est par la combustion totale du charbon.

4. L'acide nitrique, bouilli avec les charbons, les oxyde lentement, en formant à la fois de l'acide carbonique et des produits nitrés et résineux tout particuliers, désignés autrefois sous le nom de *tannins artificiels*.

5. Mais la réaction la plus nette des matières charbonneuses est encore celle que leur fait subir l'acide iodhydrique, agissant comme hydrogène naissant. A 280°, en présence de 100 parties de cet acide, le charbon de bois préparé à basse température, par exemple le charbon de fusain employé par les dessinateurs, est ramené en grande partie à l'état de carbures forméniques et spécialement d'*hydrure de tétradécylène*, $C^{24}H^{26}$, et d'*hydrure d'hexylène*, $C^{12}H^{14}$.

La houille éprouve le même changement sous la même influence, et se change en majeure partie (70 centièmes) en hydrures forméniques, tels que les *hydrures d'hexylène*, $C^{12}H^{14}$, et de *tétradécylène*, $C^{24}H^{26}$.

IV. — *Charbons proprement dits.*

Les matières charbonneuses dont il vient d'être question éprouvent des changements plus profonds sous l'influence de la température

rouge; elles perdent de nouvelles proportions d'oxygène et d'hydrogène, sans doute en se condensant toujours davantage; le charbon de bois devient plus dur et plus compact; la houille se change en coke, etc. Cependant la chaleur seule, même celle de la température du rouge blanc, ne suffit pas pour chasser les dernières traces d'hydrogène du charbon, soit qu'il provienne de la condensation progressive des glucosides, soit qu'il dérive des carbures d'hydrogène. Ce résultat ne peut être atteint que par l'emploi d'un corps avide d'hydrogène, tel que le chlore agissant à la température rouge.

V. — *Carbones purs.*

On obtient ainsi du carbone pur. Mais d'après son origine, il est facile de concevoir que ce carbone ne représente pas un élément comparable à l'hydrogène, à l'oxygène, aux éléments gazeux en un mot. C'est en quelque sorte un *polymère du véritable élément carbone.* On peut le démontrer lorsqu'on cherche à l'oxyder. L'acide nitrique, par exemple, ou cet acide mêlé de chlorate de potasse, dissout lentement le carbone pur (préparé au moyen du charbon et à l'aide du chlore); il le dissout et le change en un corps soluble, brun, fixe, humoïde, analogue aux composés condensés qui dérivent de l'action du même acide nitrique sur le charbon de bois.

Ce composé humique ne peut être ramené dans l'ordre des composés organiques proprement dits que sous l'influence de l'acide iodhydrique. Tandis que cet acide est sans action sur le charbon fortement calciné, aussi bien que sur le carbone pur, il agit au contraire sur le dérivé nitrique du carbone vers 280° et il le change en effet, de même que le charbon de bois, en carbures forméniques, $C^{2n}H^{2n+2}$.

Principes ulmiques, principes charbonneux, carbone enfin, tels sont, dans les laboratoires comme dans la nature, les termes extrêmes de la métamorphose des composés organiques. C'est cette circonstance qui nous a engagés à résumer les traits généraux de leur théorie, autant qu'ils peuvent être retracés dans l'état actuel de la science.

LIVRE QUATRIÈME

CHAPITRE UNIQUE

ALDÉHYDES.

§ 1. — Définition et classification.

Les *aldéhydes* sont des corps formés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, qui dérivent des alcools par élimination d'hydrogène et régénèrent les alcools par fixation inverse d'hydrogène :

$$C^4H^6O^2 - H^2 = C^4H^4O^2, \text{ aldéhyde ordinaire.}$$
$$C^4H^4O^2 + H^2 = C^4H^6O^2, \qquad \text{—}$$

Cette double propriété constitue la définition la plus générale de la fonction des aldéhydes. On peut représenter ces corps par une formule générale déduite de leur définition, telle que :

$$C^4H^4O^2(-) \quad \text{ou} \quad C^4H^4\,[O^2(-)].$$

La fonction des aldéhydes se partage en plusieurs classes correspondantes aux alcools générateurs, savoir :

1re classe : les *aldéhydes proprement dits*, dérivés des alcools d'*oxydation* ou *alcools proprement dits* (V. p. 144).

2e classe : les *aldéhydes secondaires des alcools secondaires* ou *alcools d'hydratation* (V. 149 et 150).

3e classe : les *quinons*, aldéhydes dérivés de certains phénols polyatomiques. (V. p. 235 et 241).

4e classe : les *aldéhydes à fonction mixte*, dérivés des alcools polyatomiques. (V. p. 153 et 251).

§ 2. — 1re classe : Aldéhydes proprement dits.

1. Les aldéhydes ont pour type l'aldéhyde ordinaire et l'aldéhyde benzylique (essence d'amandes amères). On peut les obtenir :

1° En déshydrogénant les alcools ;

2° En oxydant les carbures correspondants, par addition pure et simple d'oxygène (p. 54):

$$C^4H^4 + O^2 = C^4H^4O^2;$$

3° En oxydant, par voie indirecte, les carbures plus hydrogénés:

$$C^{14}H^8 - H^2 + O^2 = C^{14}H^6O^2;$$

4° En désoxydant partiellement les acides:

$$C^4H^4O^4 - O^2 = C^4H^4O^2.$$

2. Réciproquement les aldéhydes proprement dits régénèrent les acides, par oxydation directe ou indirecte :

$$C^4H^4O^2 + O^2 = C^4H^4O^4,$$

propriété qui les caractérise spécialement.

3. Ils se combinent aux acides et aux alcools en général, avec séparation de 2 équivalents d'eau, et dans la proportion de 2 équivalents d'acide pour 1 équivalent d'aldéhyde monoatomique :

Aldéhyde dichlorhydrique. .	$C^4H^4O^2 + 2HCl - H^2O^2 = C^4H^2(HCl)^2$,
— diacétique.	$C^4H^4O^2 + 2C^4H^4O^4 - H^2O^2 = C^4H^2(C^4H^4O^4)^2$,
— diéthylique.. . . .	$C^4H^4O^2 + 2C^4H^6O^2 - H^2O^2 = C^4H^2(C^4H^6O^2)^2$.

4. Cette classe se partage en divers ordres, suivant l'atomicité des alcools générateurs : aldéhydes monoatomiques, diatomiques, etc.

§ 3. — 1er ordre : Aldéhydes monoatomiques.

Aux alcools monoatomiques répondent les aldéhydes à 2 équivalents d'oxygène, tels que les suivants :

1re famille : $C^{2n}H^{2n}O^2$.

Aldéhyde	méthylique	$C^2H^2O^2$ (?),
—	éthylique ou ordinaire	$C^4H^4O^2$,
—	propylique ou propylal	$C^6H^6O^2$,
—	butylique ou butyral	$C^8H^8O^2$,
—	valérique ou valéral	$C^{10}H^{10}O^2$,
—	œnanthylique ou œnanthylal	$C^{14}H^{14}O^2$,
—	caprylique ou caprylal	$C^{16}H^{16}O^2$,
—	caprique	$C^{20}H^{20}O^2$,
—	rutique	$C^{22}H^{22}O^2$,
—	éthalique	$C^{32}H^{32}O^2$.

Entre les propriétés physiques de ces corps : points d'ébullition, densité, états, etc., il existe une progression analogue à celle qui caractérise les alcools (p. 147 et 148).

Ils se combinent pour la plupart avec les bisulfites alcalins en formant des combinaisons cristallisées :

$$C^4H^4O^2 + S^2O^4, NaO, HO.$$

Ils s'oxydent directement et se changent en acides à 4 équivalents d'oxygène :

$$C^4H^4O^2 + O^2 = C^4H^4O^4.$$

Réciproquement on les obtient par la réduction desdits acides, réduction qui s'opère, soit en distillant un mélange d'un sel et d'un formiate alcalin :

$$C^4H^3KO^4 + C^2HKO^4 = C^4H^4O^2 + C^2O^4,2KO,$$

soit en changeant l'acide en chlorure, puis en cyanure, enfin en hydrure, c'est-à-dire en aldéhyde :

$$C^4H^4O^4; \quad C^4H^3ClO^2; \quad C^4H^3CyO^2; \quad C^4H^4O^2.$$

2e famille : $C^{2n}H^{2n-2}O^2$.

Aldéhyde allylique (acroléine) . . . . $C^6H^4O^2$.

3e famille : $C^{2n}H^{2n-4}O^2$.

Aldéhyde campholique (camphre) . . . . $C^{20}H^{16}O^2$.

Cet aldéhyde, dérivé d'un carbure incomplet, participe des propriétés dudit carbure.

Par exemple, son oxydation directe fournit un acide bibasique, $C^{20}H^{16}O^4(O^4)$. L'acide monobasique normal, $C^{20}H^{16}O^4$, ne peut être préparé que par voie indirecte. Les alcalis, à haute température, transforment le même aldéhyde en un troisième acide, par simple fixation des éléments de l'eau :

Acide campholique. . . . . $C^{20}H^{16} + H^2O^2 = C^{20}H^{18}O^4$.

4e famille : $C^{2n}H^{2n-6}O^2$.
5e famille : $C^{2n}H^{2n-8}O^2$.

Aldéhyde benzoïque ou benzylal (essence d'amandes amères). . $C^{14}H^6O^2$,
Aldéhyde toluique. . . . . $C^{16}H^8O^2$,
Aldéhyde cuminique ou cuminal (essence de cumin). . . . . . . $C^{20}H^{12}O^2$.

De même que la série benzénique reproduit les propriétés des carbures forméniques, les aldéhydes ci-dessus reproduisent les propriétés des aldéhydes $C^{2n}H^{2n}O^2$.

6e famille : $C^{2n}H^{2n-10}O^2$.

Aldéhyde cinnamique (essence de cannelle). . . . . $C^{18}H^8O^2$,

analogue aux précédents.

Résumons l'histoire des principaux aldéhydes.

§ 4. — 1re famille : $C^{2n}H^{2n}O^2$.

1. — *Aldéhyde ordinaire, ou éthylal*, $C^4H^4O^2$.

1. *Formation.* — Ce corps se forme :

1° Aux dépens de l'*éthylène* pur, chauffé vers 120° dans un ballon scellé, avec une solution très-concentrée d'acide chromique pur :

$$C^4H^4 + O^2 = C^4H^4O^2.$$

2° Aux dépens de l'*alcool*, toutes les fois que l'oxydation est suffisamment ménagée et opérée dans une liqueur neutre ou acide :

$$C^4H^6O^2 + O^2 = C^4H^4O^2 + H^2O^2.$$

L'alcool, décomposé par son passage à travers un tube chauffé au rouge sombre, fournit aussi de l'aldéhyde :

$$C^4H^6O^2 = C^4H^4O^2 + O^2.$$

3° Aux dépens du *glycol*, $C^4H^6O^4$, déshydraté par le chlorure de zinc.

4° Aux dépens de l'*acide acétique*, désoxydé par divers procédés de réduction indirecte (v. p. 391) :

$$C^4H^4O^4 + H^2 = C^4H^4O^2 + H^2O^2.$$

5° Aux dépens des *éthers* de l'alcool ordinaire, oxydés dans des liqueurs acides.

6° Par la distillation sèche ou par l'oxydation de l'acide *lactique :*

$$C^6H^6O^6 + O^2 = C^4H^4O^2 + C^2O^4 + H^2O^2.$$

7° Le vin, le vinaigre, le cidre, renferment souvent un peu d'aldéhyde ordinaire, formé par l'oxydation de l'alcool que ces liqueurs contiennent.

2. *Préparation.* — On prépare l'aldéhyde au moyen de l'alcool, du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique étendu.

Une grande cornue contient le bichromate concassé (150 parties); un tube effilé s'engage dans la tubulure de la cornue; un entonnoir surmonte ce tube. Un vase à robinet permet de régler l'écoulement du mélange d'alcool et d'acide sulfurique, fait à l'avance (150 parties d'alcool, 600 parties d'eau, 200 parties d'acide). Le col de la cornue s'engage dans un récipient tubulé, *surmonté* d'un serpentin en fer blanc; ce vase contient de l'eau chauffée à 40 ou 50°. Latéralement et à sa partie supérieure, le serpentin communique avec une éprouvette plongée dans un mélange réfrigérant. Cette première éprouvette est suivie d'une seconde, contenant de l'éther anhydre saturé d'ammoniaque; un tube droit et ouvert termine l'appareil. Voici la destination des diverses parties d'un appareil aussi compliqué.

1° La réaction est très-vive et donne lieu à un volume considérable de gaz et de vapeurs : de là la nécessité d'une grande cornue pour éviter le débordement. Il faut d'ailleurs ajouter le mélange alcoolique goutte à goutte, en attendant chaque fois que la réaction soit calmée, avant de faire une nouvelle addition.

2° L'aldéhyde formé se dégage aussitôt, mélangé avec des vapeurs d'eau, d'alcool, d'acide acétique, d'éther acétique et d'acétal (aldéhyde dialcoolique). Tous ces corps se rendent dans le premier récipient, où les moins volatils se condensent, tandis que l'aldéhyde demeure à l'état de vapeur dans le récipient échauffé par la chaleur latente des produits condensés. L'aldéhyde passe donc dans le serpentin maintenu à 40° : là achèvent de se condenser l'alcool (qui bout à 78°), l'éther acétique (74°), l'eau (100°) et l'acétal (102°), etc.

C'est seulement au delà que l'éprouvette refroidie condense l'aldéhyde, dont les dernières traces sont arrêtées par l'éther ammoniacal, en formant un composé cristallisé.

Quand on opère en grand, il est bon de faire passer un courant de gaz ammoniacal sec dans l'éther pendant toute l'opération.

A la fin, on mélange le liquide de la première éprouvette avec l'éther ammoniacal de la deuxième, de façon à précipiter tout l'aldéhyde sous forme d'aldéhyde ammoniaque : $C^4H^4O^2, AzH^3$.

On isole ce composé, on le lave avec un peu d'éther anhydre; on le sèche entre des papiers; enfin on le décompose avec précaution dans une cornue, au moyen de l'acide sulfurique étendu, et l'on condense l'aldéhyde régénéré dans un mélange réfrigérant. On termine en le rectifiant sur du chlorure de calcium.

3. *Propriétés.* — L'aldéhyde est un liquide incolore et très-mobile, d'une odeur suffocante et caractéristique. Il est miscible avec l'eau, l'alcool et l'éther.

Sa densité à 0° est 0,801 ; à 20°, 0,781. Il bout à 21°.

4. *Réactions.* — En général l'aldéhyde se comporte comme une molécule incomplète, très-prompte à s'unir à d'autres corps, à s'oxyder, à se réduire, et dès lors à servir d'intermédiaire dans les métamorphoses synthétiques. Le caractère incomplet de l'aldéhyde est d'ailleurs une conséquence de son origine, c'est-à-dire de sa formation par élimination d'un élément aux dépens de l'alcool.

Ce caractère explique les réactions par addition, effectuées sous l'influence de l'hydrogène ou de l'oxygène :

$$C^4H^4[O^2(-)] \text{ fixe } H^2 \text{ ou } O^2.$$

Il explique aussi les combinaisons de l'aldéhyde avec les acides et les alcools, pourvu que l'on y ajoute l'aptitude du corps résultant à perdre les éléments de l'eau, en formant une combinaison ultérieure.

5. *Chaleur.* — 1° Une température soutenue de 160° décompose l'aldéhyde. Une petite quantité se change en alcool et en acide acétique :

$$2C^4H^4O^2 + H^2O^2 = C^4H^6O^2 + C^4H^4O^4;$$

cela avec le concours de l'eau engendrée par une réaction dominante, qui transforme la plus grande partie de l'aldéhyde en eau et carbures condensés de nature résineuse :

$$nC^4H^4O^2 = (C^4H^2)^n + nH^2O^2.$$

La chaleur rouge décompose l'aldéhyde, avec production d'*acétylène* et d'eau d'une part :

$$C^4H^4O^2 = C^4H^2 + H^2O^2,$$

de *formène* et d'oxyde de carbone d'autre part :

$$C^4H^4O^2 = C^2H^4 + C^2O^2,$$

et de divers autres produits.

6. *Hydrogène.* — L'aldéhyde, mis en contact avec l'eau acidulée et l'amalgame de sodium, fixe l'hydrogène et se change en alcool :

$$C^4H^4O^2 + H^2 = C^4H^6O^2.$$

Traité par l'acide iodhydrique à 280°, il se transforme en hydrure d'éthylène :

$$C^4H^4O^2 + 2H^2 = C^4H^6 + H^2O^2.$$

7. *Oxygène.* — Au rouge l'oxygène brûle l'aldéhyde, avec production d'eau et d'acide carbonique. A froid ce même oxygène le change en acide acétique, comme il a été dit.

Voici quelques phénomènes intéressants, dus à l'oxydabilité de l'aldéhyde. Quand on met l'aldéhyde en contact avec l'oxyde d'argent, il s'oxyde en le réduisant et laisse un dépôt d'argent métallique. L'expérience réussit bien, en ajoutant de l'ammoniaque et de l'azotate d'argent à de l'aldéhyde dans un petit tube, et en chauffant avec soin. Cette réaction a été utilisée pour produire l'argenture du verre dans les arts, soit avec l'aldéhyde ordinaire, soit avec divers autres corps de la même famille. Avec l'aldéhyde ordinaire, le dépôt d'argent est presque toujours accompagné d'une matière résineuse, qui donne des taches et trouble le miroir.

Quand on met le tartrate cupropotassique en contact avec l'aldéhyde, le bioxyde de cuivre est réduit à l'état de protoxyde.

8. *Chlore.* — L'action du chlore sec produit d'abord du *chlorure acétique :*

$$C^4H^4O^2 + Cl^2 = C^4H^3ClO^2 + HCl;$$

Puis divers produits substitués, dont le dernier est l'*aldéhyde perchloré :*

$$C^4H^4O^2 + Cl^8 = C^4Cl^4O^2 + 4HCl.$$

En même temps chacun de ces produits se combine à l'aldéhyde

ordinaire et aux aldéhydes chlorés, pour engendrer des corps qui renferment 8 équivalents de carbone, etc.

9. Le *chlorure acétique* est un liquide fumant, qui bout à 55°. Sa densité à 0° est 1,130. On le prépare en général au moyen du perchlorure de phosphore et de l'acétate de soude :

$$PCl^5 + C^4H^4O^4 = C^4H^3ClO^2 + PCl^3O^2 + HCl.$$

L'eau le décompose immédiatement, avec production d'*acide acétique* et d'acide chlorhydrique :

$$C^4H^3ClO^2 + H^2O^2 = C^4H^4O^4 + HCl;$$

Avec l'alcool, il fournit de l'*éther acétique* et de l'acide chlorhydrique :

$$C^4H^3ClO^2 + C^4H^6O^2 = C^4H^4(C^4H^4O^4) + HCl;$$

Avec un sel de l'acide acétique, il fournit de l'*acide acétique anhydre :*

$$C^4H^3ClO^2 + C^4H^3NaO^4 = (C^4H^3O^3)^2 + NaCl;$$

Avec l'ammoniaque, il engendre l'*acétamide :*

$$C^4H^3ClO^2 + AzH^3 = C^4H^5AzO^2 + HCl.$$

Bref, c'est une source d'acide acétique libre ou naissant, et il permet de passer avec facilité de l'aldéhyde à l'acide acétique.

Ce sont là des réactions d'autant plus importantes qu'elles se présentent en général dans l'histoire des acides et des aldéhydes.

10. *Corps chlorés isomères.* — Les produits que nous venons de signaler sont transformables par l'eau en acide chlorhydrique et acide acétique, ordinaire ou chloré : ce sont de vraies combinaisons d'acide acétique et d'acide chlorhydrique :

$$C^4H^4O^4 + HCl - H^2O^2 = C^4H^3ClO^2 = C^4H^2O^2(HCl).$$

Mais il existe une série isomérique, qui dérive directement de l'aldéhyde par substitution chlorée, au lieu de dériver de l'acide acétique par substitution chlorhydrique :

$$C^4H^3ClO^2 = C^4H^3Cl[O^2(-)].$$

Les corps de cette série se forment en même temps que les précédents dans la réaction du chlore sur l'aldéhyde; ils s'en distinguent

parce qu'ils ne sont pas décomposés par l'eau; tandis que les agents oxydants les changent en acide acétique chloré, suivant le même mode qui change l'aldéhyde en acide acétique :

$$C^4H^3ClO^2 + O^2 = C^4H^3ClO^4;$$

Le chlorure acétique et les corps analogues au contraire ne sont pas oxydables de la même manière. Dans cette seconde série, le terme le plus connu est le chloral, $C^4HCl^3O^2$, dont nous avons retracé l'histoire en parlant de l'alcool (p. 170).

On peut concevoir l'existence de ces deux séries isomères en envisageant l'aldéhyde comme dérivé de deux molécules de formène; l'une ayant engendré l'aldéhyde méthylique, et cet aldéhyde s'étant substitué à l'hydrogène dans l'autre molécule

$$C^2H^2(H^2) \qquad C^2H^2(C^2H^2O^2).$$

Or la substitution chlorée engendre deux isomères, suivant qu'elle porte sur l'une ou sur l'autre des deux molécules génératrices :

$$C^2HCl(C^2H^2O^2) \qquad C^2H^2(C^2HClO^2).$$

Cette théorie est analogue à celle que nous avons déjà développée pour les carbures méthylbenzéniques, pour les éthers, etc.

11. *Métaux et alcalis.* — L'aldéhyde dissout le potassium, avec formation d'un composé cristallisé, $C^4H^3KO^2$. Mais si on chauffe ce composé, ou si l'on met l'aldéhyde en contact avec la potasse, il se colore bientôt. Chauffe-t-on, la liqueur se brunit de plus en plus; il se forme une matière résineuse polymérique.

Nous avons indiqué plus haut la formation de l'aldéhyde ammoniaque, $C^4H^4O^2, AzH^3$: belle substance, cristallisée en rhomboèdres, et qui se conserve assez bien quand elle est sèche.

12. *Acides.* — Les acides se combinent avec l'aldéhyde et donnent naissance à 3 groupes de composés bien distincts.

1[er] *groupe :* L'aldéhyde et l'acide sont unis à équivalents égaux, en formant un composé stable, qui ne se scinde pas sous la simple influence de l'agent d'hydratation.

Tel est l'*acide cinnamique*, formé par la réaction du chlorure benzoïque sur l'aldéhyde :

$$C^4H^4O^2 + C^{14}H^5ClO^2 = C^{18}H^8O^4 + HCl,$$

c'est-à-dire,

$$C^4H^4O^2 + C^{14}H^6O^4 = C^{18}H^8O^4 + H^2O^2.$$

On voit que dans la formation de ces composés, il y a séparation des éléments de l'eau.

En vertu de la même réaction, l'hydrogène sulfuré produit directement l'*aldéhyde sulfuré*, $C^4H^4S^2$, substance cristalline qui se sublime à 45°.

2ᵉ *groupe :* Les rapports sont les mêmes; mais l'acide résultant renferme la totalité des éléments de l'acide et de l'aldéhyde.

Tel est l'*acide lactique*, formé par l'union indirecte de l'acide formique avec l'aldéhyde :

$$C^2H^2O^4 + C^4H^4O^2 = C^6H^6O^6.$$

Pour l'obtenir, on combine directement l'aldéhyde et l'acide cyanhydrique; ce qui fournit un alcali, la lactammine :

$$C^4H^4O^2 + C^2HAz + H^2O^2 = C^6H^7AzO^4;$$

puis on transforme celle-ci en acide lactique par l'acide nitreux, qui sépare l'ammoniaque en la détruisant :

$$C^6H^7AzO^4 + H^2O^2 - AzH^3 = C^6H^6O^6.$$

3ᵉ *groupe :* Les autres composés se forment par la combinaison directe de 2 équivalents d'acide et de 1 équivalent d'aldéhyde, avec élimination d'eau ;

Aldéhyde diacétique. . . . . . $2C^4H^4O^4 + C^4H^4O^2 - H^2O^2 = C^{12}H^{10}O^8.$

On opère mieux la réaction avec l'acide anhydre; ou bien encore, par double décomposition entre un sel d'argent et l'aldéhyde dichlorhydrique. Les composés qui dérivent des oxacides reproduisent très-aisément l'acide et l'aldéhyde générateurs; tandis que les dérivés chlorhydriques sont très-stables.

C'est au moyen du perchlorure de phosphore que l'on obtient l'*aldéhyde dichlorhydrique* normal, correspondant à l'aldéhyde diacétique :

$$2HCl + C^4H^4O^2 - H^2O^2 = C^4H^4Cl^2.$$

Ce corps est identique avec l'éther chlorhydrique chloré (p. 78).

Au contraire, l'acide chlorhydrique et l'aldéhyde, forment, par réaction directe, un composé tout différent, un aldéhyde chlorhydrique, C^4H^4ClO, ou plutôt, $C^8H^8Cl^2O^2$:

$$2C^4H^4O^2 + 2HCl = C^8H^8Cl^2O^2 + H^2O^2,$$

liquide bouillant à 116°, et qui résulte de l'addition d'une molécule d'aldéhyde avec le corps précédent.

13. Les *bisulfites alcalins* se combinent également avec l'aldéhyde à équivalents égaux. En agitant une solution concentrée de bisulfite de soude avec l'aldéhyde, on obtient immédiatement des cristaux qui ont pour formule :

$$C^4H^4O^2 + S^2O^4, NaO, HO.$$

Cette propriété est assez générale et permet de purifier un grand nombre d'aldéhydes. On forme les cristaux, puis on fait réagir sur eux un carbonate alcalin; le bisulfite est détruit et l'aldéhyde reparaît.

14. *Alcools.* — L'aldéhyde dissous dans l'alcool absolu ne tarde pas à s'y combiner avec dégagement de chaleur, en formant l'*aldéhyde dialcoolique* (acétal) :

$$2C^4H^6O^2 + C^4H^4O^2 - H^2O^2 = C^{12}H^{14}O^4.$$

Ce corps est liquide; sa densité à 22° est 0,821. Il bout à 104°. Il se forme dans la plupart des oxydations de l'alcool, lorsque ces oxydations ont lieu au sein de liqueurs acides. L'acide acétique le change à 200° en aldéhyde et en éther acétique.

L'action du chlore sur l'alcool étendu produit, entre autres corps, des acétals chlorés (huile chloralcoolique).

15. *Aldéhydes.* — L'aldéhyde se combine aisément avec les autres aldéhydes, sous l'influence de la chaleur et avec le concours d'un peu d'acide chlorhydrique. On obtient aussi des composés nouveaux, qui jouissent également des fonctions d'aldéhyde. Telle est la synthèse de l'*aldéhyde cinnamique :*

$$C^{14}H^6O^2 + C^4H^4O^2 = C^{18}H^8O^2 + H^2O^2.$$

L'aldéhyde enfin, chauffé à 101° avec diverses solutions salines concentrées, se combine avec lui-même, c'est-à-dire se condense avec élimination d'eau, en engendrant l'*aldéhyde crotonique*, $C^8H^6O^2$:

$$C^4H^4O^2 + C^4H^4O^2 = C^8H^6O^2 + H^2O^2.$$

La condensation spontanée de l'aldéhyde impur produit également divers polymères cristallisables, $C^{12}H^{12}O^6$ (élaldéhyde, paraldéhyde, etc.).

II. — *Aldéhydes divers.*

Par l'oxydation des alcools normaux on obtient :

L'*aldéhyde propylique*. . . . . $C^6H^6O^2$,
L'*aldéhyde butylique*. . . . . . $C^8H^8O^2$,
L'*aldéhyde amylique*. . . . . . $C^{10}H^{10}O^2$,

L'histoire de ces corps est calquée sur celle de l'aldéhyde ordinaire. Signalons seulement une relation remarquable au point de vue synthétique : le dérivé cyanhydrique de l'amylal,

$$C^{10}H^{10}O^2 + C^2HAz + H^2O^2 = C^{12}H^{13}AzO^4,$$

est identique avec la *leucine*, alcali qui se rencontre dans les tissus animaux.

§ 5. — 3e famille : $C^{2n}H^{n2-4}O^2$. — **Camphre ou aldéhyde campholique.**

1. *Formation.* — Le camphre peut être formé en oxydant l'*alcool campholique :*

$$C^{20}H^{18}O^2 + O^2 = C^{20}H^{16}O^2 + H^2O^2$$

ou le *camphène :*

$$C^{20}H^{16} + O^2 = C^{20}H^{16}O^2.$$

2. *Préparation.* — On l'extrait du *laurus camphora*, arbre de la Chine, du Japon et des îles de la Sonde, en distillant le bois de cet arbre avec de l'eau. Le camphre arrive en Europe sous forme de cristaux grisâtres, que l'on purifie en les sublimant dans des matras de verre chauffés au bain de sable.

3. Le camphre se présente en masses cristallines, translucides, douées d'une odeur propre, d'une saveur brûlante. Sa densité est égale à celle de l'eau à 0° ; mais elle diminue plus rapidement que celle de l'eau, à mesure que la température s'élève. Il fond à 175° et bout à 204°.

C'est un corps peu soluble dans l'eau à laquelle il communique pourtant son odeur. Jeté à la surface de l'eau, le camphre prend un mouvement giratoire. Il se dissout aisément dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, les huiles grasses et volatiles. Sa solution alcoolique dévie la lumière polarisée :

$$\alpha j = +47°,4.$$

4. *Isomères.* — Il existe plusieurs camphres isomères, distincts par leur pouvoir rotatoire : tels sont les camphres obtenus par l'oxydation de l'alcool campholique contenu dans la garance (lévogyre); par l'oxydation de l'alcool campholique du succin; le camphre inactif, extrait des essences de labiées, etc.

5. *Réactions.* — *Hydrogène.* — Le camphre fixe l'hydrogène naissant et se change en alcool campholique :

$$C^{20}H^{16}O^2 + O^2 = C^{20}H^{18}O^2.$$

Cette réaction a lieu lorsqu'on traite le camphre par le sodium : il se forme alors un composé $C^{20}H^{15}NaO^2$; tandis que l'hydrogène, qui devrait se dégager, se fixe à mesure sur une portion du camphre.

De même le camphre chauffé vers 180° avec une solution alcoolique de potasse se transforme en *alcool campholique* et *acide camphique :*

$$2C^{20}H^{16}O^2 + H^2O^2 = C^{20}H^{18}O^2 + C^{20}H^{16}O^4.$$

L'acide iodhydrique à 280° change le camphre dans les carbures suivants, formés successivement par des réactions régulières :

Hydrure de camphène.	$C^{20}H^{18}$;
Hydrure de terpilène.	$C^{20}H^{20}$;
Hydrure de décylène.	$C^{20}H^{22}$.

6. *Oxygène.* — Le camphre s'oxyde difficilement. Cependant l'action prolongée de l'acide nitrique le transforme en acide camphorique :

$$C^{20}H^{16} + 2O^4 = C^{20}H^{16}O^8.$$

7. *Alcalis.* — L'action de la potasse alcoolique a été signalée plus haut.

La chaux sodée vers 300° forme de l'acide campholique, par addition directe :

$$C^{20}H^{16}O^2 + NaO,HO = C^{20}H^{17}NaO^4.$$

8. *Acides.* — Le camphre s'unit aisément aux acides ; mais les composés résultants sont peu stables et destructibles par l'eau.

Le perchlorure de phosphore le change en un composé dichlorhydrique :

$$C^{20}H^{16}Cl^2.$$

Avec l'acide phosphorique anhydre ou le chlorure de zinc on obtient le cymène, $C^{20}H^{14}$, par déshydratation.

§ 6. — 5e **famille** : $C^{2n}H^{2n-8}O^2$.

I. — *Aldéhyde benzylique* ou *benzylal* : $C^{14}H^6O^2$.

1. *Formation.* — L'aldéhyde benzylique ou essence d'amandes amères se forme :

1° En oxydant l'*alcool benzylique :*

$$C^{14}H^8O^2 + O^2 = C^{14}H^6O^2 + H^2O^2.$$

2° Par l'oxydation indirecte du *toluène* :

$$C^{14}H^8 - H^2 + O^2 = C^{14}H^6O^2.$$

Cette dernière oxydation se réalise en préparant à chaud un toluène bichloré, $C^{14}H^6Cl^2$, que l'on fait ensuite réagir sur l'oxyde de mercure, de façon à échanger le chlore contre l'oxygène (p. 106).

3° Par la réduction de l'*acide benzoïque :*

$$C^{14}H^6O^4 - O^2 = C^{14}H^6O^2.$$

Réduction qui s'effectue, entre autres procédés, par la distillation sèche d'un mélange de formiate et de benzoate.

L'oxydation des *composés cinnamiques*, tels que $C^{18}H^8O^4$, celle du *stilbène*, $C^{28}H^{12}$, celle des *corps albuminoïdes* produit aussi l'aldéhyde benzoïque.

2. *Préparation.* — Jusqu'à ces derniers temps on a préparé ce corps par le dédoublement de l'amygdaline, glucoside contenu dans les amandes amères (p. 342) : ce dédoublement est opéré sous l'influence de l'*émulsine* ou synaptase, ferment azoté soluble, contenu dans les amandes douces et les amandes amères.

Sous l'influence de ce ferment l'amygdaline est transformée en acide cyanhydrique, en essence d'amandes amères et en glucose. Aussi quand on mélange l'amygdaline et la synaptase en présence de l'eau, à une température de 30° environ, l'odeur se développe aussitôt et bientôt des gouttelettes d'essence viennent nager à la surface de la liqueur. Voici la réaction :

$$C^{40}H^{27}AzO^{22} + 2H^2O^2 = C^{14}H^6O^2 + 2(C^{12}H^{12}O^{12}) + C^2AzH.$$

C'est sur cette réaction qu'est fondée la préparation industrielle de l'essence. On presse les amandes concassées, pour en retirer l'huile

fixe; puis on les laisse 24 heures en contact avec de l'eau et on distille au moyen d'un courant de vapeur d'eau, qui arrive au centre de la bouillie. L'essence est entraînée dans un récipient florentin.

Cette essence est plus lourde que l'eau; elle contient de l'acide cyanhydrique, qui lui communique ses propriétés vénéneuses; tandis que l'essence pure n'est pas vénéneuse à faible dose. On la débarrasse de l'acide cyanhydrique, en la rectifiant sur un peu d'oxyde de mercure.

Pour la purifier dans les laboratoires, on l'agite avec 5 à 6 volumes d'une solution concentrée de bisulfite de soude; il se forme un composé cristallisé :

$$C^{14}H^6O^2 + S^2O^4,NaO,HO$$

que l'on recueille sur un filtre et que l'on exprime. On le lave avec de petites quantités d'eau froide, on le dissout dans l'eau bouillante et on le décompose par le carbonate de soude.

L'aldéhyde se sépare; on le décante, on le dessèche et on le rectifie.

3. *Propriétés.* — C'est un liquide incolore, très-réfringent, d'une odeur agréable et d'une saveur mordicante. Sa densité à 0° est 1,065; à 15°, 1,050. Il bout à 179°,5. Il se dissout dans 30 parties d'eau froide et se mêle à l'alcool et à l'éther.

4. *Réactions.* — *Chaleur.* — Le benzylal, dirigé à travers un tube chauffé au rouge sombre, se dédouble en *benzine* et oxyde de carbone :

$$C^{14}H^6O^2 = C^{12}H^6 + C^2O^2.$$

5. *Hydrogène.* — Traité par l'acide iodhydrique, à 280°, avec ménagement, le benzylal fournit d'abord du *toluène;*

$$C^{14}H^6O^2 + H^2 = C^{14}H^6 + H^2O^2.$$

En présence d'un grand excès du réactif, on obtient l'*hydrure d'heptylène :*

$$C^{14}H^6O^2 + 6H^2 = C^{14}H^{16} + H^2O^2.$$

L'amalgame de sodium, en présence de l'eau, transforme à froid le benzylal en *alcool benzylique :*

$$C^{14}H^6O^2 + H^2 = C^{14}H^8O^2.$$

Enfin le benzylal, chauffé avec une solution alcoolique de potasse, se change en *alcool* et *acide benzoïque :*

$$2C^{14}H^6O^2 + KO,HO = C^{14}H^8O^2 + C^{14}H^5KO^4.$$

6. *Oxygène.* — Le benzylal absorbe lentement l'oxygène de l'air, en fournissant de l'*acide benzoïque* :

$$C^{14}H^6O^2 + O^2 = C^{14}H^6O^4.$$

Les agents oxydants les plus divers produisent la même réaction. On obtient aussi l'acide benzoïque en chauffant le benzylal dans un tube fermé par un bout avec de l'hydrate de potasse fondu :

$$C^{14}H^6O^2 + KO,HO = C^{14}H^5KO^4 + H^2.$$

7. *Chlore.* — *Chlorure benzoïque.* — Le chlore forme par substitution du *chlorure benzoïque*, $C^{14}H^5ClO^2$: liquide incolore, irritant, bouillant à 198°. Sa densité est 1,232 à 0°.

L'eau le décompose lentement en acide benzoïque et acide chlorhydrique :

$$C^{14}H^5ClO^2 + H^2O^2 = C^{14}H^6O^4 + HCl;$$

réaction que les alcalis bouillants effectuent immédiatement.

Ce corps est un dérivé chlorhydrique de l'acide benzoïque,

$$C^{14}H^4O^2(HCl);$$

il peut être aussi préparé en faisant agir 1 partie d'acide benzoïque sur 2 parties de perchlorure de phosphore.

Le chlorure benzoïque fournit par double décomposition un *iodure*, $C^{14}H^5IO^2$, un *cyanure*, $C^{14}H^5CyO^2$, etc. Le perchlorure de phosphore en excès le change en un composé trichloré, $C^{14}H^5Cl^3$.

Il doit exister une série isomérique, dérivée par substitution immédiate de l'aldéhyde benzoïque, conformément à ce qui a été dit en parlant de l'aldéhyde ordinaire (p. 396).

8. *Métaux et alcalis.* — Les métaux alcalins attaquent le benzylal; mais l'hydrogène dégagé demeure fixé sur l'aldéhyde, de façon à le changer en alcool benzylique et autres composés mal connus.

L'action de la potasse aqueuse, ou alcoolique, a été signalée (p. 231).

L'ammoniaque aqueuse produit l'*hydrobenzamide*, substance cristallisée :

$$3C^{14}H^6O^2 + 2AzH^3 - 3H^2O^2 = C^{42}H^{18}Az^2.$$

9. *Acides.* — Les acides se combinent avec le benzylal, en formant 3 groupes de composés :

1° Les uns obtenus à équivalents égaux sans séparation d'eau, tels que l'*acide benzylaloformique :*

$$C^{14}H^6O^2, C^2H^2O^4;$$

2° D'autres à équivalents égaux, avec séparation d'eau, tels que l'*acide cinnamique :*

$$C^{14}H^6O^2 + C^4H^4O^4 - H^2O^2 = C^{18}H^8O^4;$$

On l'obtient en faisant agir le chlorure acétique sur le benzylal.

3° Enfin les derniers sont formés dans la proportion de 2 équivalents d'acide pour 1 d'aldéhyde. Tel est, entr'autres, le *benzylal diacétique :*

$$C^{14}H^6O^2.2C^4H^3O^3,$$

formé par la réaction de l'acétate d'argent sur le benzylal dichlorhydrique.

Ce dernier se prépare au moyen du perchlorure de phosphore :

$$C^{14}H^6O^2 + 2HCl - H^2O^2 = C^{14}H^6Cl^2.$$

10. *Aldéhydes.* — Enfin les aldéhydes s'unissent avec le benzylal. Par exemple, l'aldéhyde ordinaire, uni avec lui sous l'influence de l'acide chlorhydrique, forme l'*aldéhyde cinnamique :*

$$C^{14}H^6O^2 + C^4H^4O^2 - H^2O^2 = C^{18}H^8O^2.$$

Au même titre, 2 molécules de benzylal peuvent se combiner entre elles. Ainsi prend naissance, au contact du cyanure de potassium, la *benzoïne*, $C^{28}H^{12}O^4$.

II. — *Cuminal :* $C^{20}H^{12}O^2$.

1. On prépare cet aldéhyde en distillant l'essence de cumin ; on rejette ce qui passe avant 190°, (cymène, $C^{20}H^{14}$); ce qui distille ensuite est agité avec une solution concentrée de bisulfite de soude. Le composé formé est isolé, puis décomposé par la soude. On obtient ainsi le cuminal.

2. C'est un liquide incolore, doué d'une odeur propre et désagréable. Sa densité à 0° est 0,983. Il bout à 237°.

3. L'hydrogène naissant le change en *alcool cyménique*, $C^{20}H^{14}O^2$.

L'oxygène de l'air, les agents oxydants, l'hydrate de potasse le transforment en *acide cuminique*, $C^{20}H^{12}O^4$.

§ 7. — 6e famille : $C^{2n}H^{2n-10}O^2$.

Cinnamal ou *aldéhyde cinnamique,* $C^{18}H^8O^2$.

1. On a signalé plus haut la synthèse de cet aldéhyde au moyen des aldéhydes éthylique et benzylique :

$$C^{14}H^6O^2 + C^4H^4O^2 - H^2O^2 = C^{18}H^8O^2.$$

Ce même aldéhyde est contenu dans les essences de cannelle et de cassia. On l'extrait et on le purifie au moyen du bisulfite de soude.

2. C'est une huile incolore, volatile sans décomposition.

3. La chaleur rouge le décompose en *styrolène* et oxyde de carbone :

$$C^{18}H^8O^2 = C^{16}H^8 + C^2O^2.$$

L'hydrogène naissant engendre l'*alcool cinnamique*, $C^{16}H^{10}O^2$.

L'oyygène libre ou naissant produit l'*acide cinnamique*, $C^{18}H^8O^4$.

§ 8. — 2e ordre des aldéhydes proprement dits. — Aldéhydes diatomiques.

A tout alcool diatomique, répondent 2 aldéhydes :

1° L'un possède 2 fois la fonction d'aldéhyde, tel est le glyoxal, dérivé du glycol,

$$C^4H^6O^4 - 2H^2 = C^4H^2O^4,$$

c'est-à-dire :

$$C^4H^2[O^2(-)][O^2(-)].$$

2° L'autre joue à la fois le rôle d'aldéhyde monoatomique et d'alcool monoatomique. Tel est l'aldéhyde salicylique, dérivé de la saligénine (qui est un alcool diatomique, ou plus exactement un alcool phénol),

$$C^{14}H^8O^4 - H^2 = C^{14}H^6O^4,$$

c'est-à-dire

$$C^{14}H^4(H^2O^2)[O^2(-)];$$

C'est un aldéhyde à fonction mixte. Le furfural, $C^{10}H^4O^4$, paraît remplir une fonction analogue.

Il doit exister aussi des aldéhydes triatomiques, tétratomiques, etc., dérivés des alcools triatomiques, tétratomiques, etc.; ces aldéhydes remplissent : les uns, une fonction simple reproduite 3, 4, etc. fois; les autres des fonctions multiples, comme il résulte de la théorie générale; mais nous n'insisterons pas.

I. — *Aldéhyde salicylique ou salicylal,* $C^{14}H^6O^4$.

1. *Formation.* — Cet aldéhyde à fonction mixte (aldéhyde phénol) se forme par l'oxydation de l'alcool salicylique (saligénine),

$$C^{14}H^8O^4 + O^2 = C^{14}H^6O^4 + H^2O^2;$$

cet alcool peut d'ailleurs être libre, ou combiné dans un éther, tel que la salicine ou la populine (p. 337).

On obtient le salicylal aussi en réduisant l'acide salicylique,

$$C^{14}H^6O^6 - O^2 = C^{14}H^6O^4,$$

par exemple, par la distillation d'un salicylate et d'un formiate mélangés.

Il constitue la portion principale de l'essence de Reine-des-Prés (*Spiræa ulmaria*).

Ce corps est isomère avec l'acide benzoïque.

2. *Préparation.* — On le prépare en faisant agir :

1 partie de salicine
1 partie de bichromate de potasse } délayées ensemble, sur
8 parties d'eau

1 1/2 partie d'acide sulfurique
4 parties d'eau } mélangées d'avance.

On distille et on sépare le produit oléagineux de l'eau surnageante. On le rectifie de nouveau.

3. *Propriétés.* — L'aldéhyde salicylique est un liquide neutre, d'une odeur aromatique, très-réfringent, d'une densité de 1,173 à 13°. Il cristallise à 20° et bout à 196°. Il est un peu soluble dans l'eau, miscible avec l'alcool et l'éther. Sa solution se colore en jaune par la potasse; en violet intense par le perchlorure de fer.

4. *Réactions.* — L'hydrogène naissant (amalgame de sodium et eau), change l'aldéhyde salicylique en *alcool salicylique :*

$$C^{14}H^6O^4 + H^2 = C^{14}H^8O^4.$$

L'oxygène, ou plutôt les agents oxydants, le transforme en *acide salicylique :*

$$C^{14}H^6O^4 + O^2 = C^{14}H^6O^6.$$

5. Cet aldéhyde joue le rôle d'un acide faible, à la façon du phénol; il forme des *sels* avec les alcalis et les oxydes métalliques et il décompose les carbonates avec effervescence.

Cependant les salicylates alcalins s'altèrent rapidement, en fournissant des composés humiques.

Les bisulfites alcalins forment avec le salicylal des combinaisons cristallisées.

6. L'aldéhyde salicylique s'unit aux acides en formant divers composés, dont les uns résultent de la fonction aldéhyde; tandis que les autres sont de véritables dérivés de la fonction alcoolique :

Salicylal acétique (*acide coumarique*),

$$C^{14}H^6O^4 + C^4H^4O^4 - H^2O^2 = C^{18}H^8O^6.$$

Ces derniers peuvent perdre encore les éléments de l'eau :

$$C^{18}H^8O^6 - H^2O^2 = C^{18}H^6O^4.$$

On obtient ainsi, par la réaction de l'acide acétique anhydre sur le salicylal, la *coumarine*, principe cristallisable et aromatique de la fève de Tonka. Ce corps fond à 50°, bout à 270° et possède une odeur fort agréable.

II. — *Anisal ou aldéhyde anisique*, $C^{16}H^8O^4$.

1. Ce corps est encore un aldéhyde à fonction mixte, mais différente du salicylal.

En effet l'aldéhyde anisique résulte de l'oxydation de l'alcool anisique (V. p. 303), qui est lui-même un éther-alcool. C'est donc un éther aldéhyde :

$$C^2H^2(C^{14}H^6O^2[O^2(-)]),$$

dérivé d'un alcool, $C^{14}H^8O^4$, isomérique avec l'alcool salicylique.

2. On le prépare en faisant bouillir avec l'acide nitrique étendu les essences d'anis, de fenouil ou d'estragon.

3. L'anisal est une huile incolore, d'une densité de 1,09; bouillant à 254°.

4. L'hydrogène naissant le change en *alcool anisique :*

$$C^{16}H^8O^4 + H^2 = C^{16}H^{10}O^4;$$

les agents oxydants en *acide anisique :*

$$C^{16}H^8O^4 + O^2 = C^{16}H^8O^6.$$

III. — *Furfural* ou *aldéhyde pyromucique*, $C^{10}H^4O^4$.

Ce corps se prépare en distillant dans un alambic de cuivre 1 p. de son avec 1 p. d'acide sulfurique et 2 p. d'eau, jusqu'à dégagement d'acide sulfureux. On redistille avec du sel marin.

On sépare de l'eau un liquide incolore, d'une densité de 1,164 à 16°; bouillant à 162°; doué d'une odeur d'amande et de cannelle; soluble à 13° dans 11 parties d'eau.

Conservé, il brunit bientôt et se change en une matière noire. Bouilli avec l'oxyde d'argent, il se change en *acide pyromucique* :

$$C^{10}H^4O^4 + O^2 = C^{10}H^4O^6.$$

La plupart des réactifs le transforment en produits humiques.

§ 9. — 2e classe. Aldéhydes secondaires.

I. On obtient ces aldéhydes :

1° En oxydant les alcools secondaires ou d'hydratation, tels que l'alcool isopropylique (p. 149, 150) :

$$C^6H^8O^2 + O^2 = C^6H^6O^2 + H^2O^2;$$

c'est-à-dire

$$C^4H^4O^2(C^2H^4) + O^2 = C^4H^4O^2(C^2H^2[-]) + H^2O^2;$$

2° En oxydant les carbures correspondants, tels que le propylène :

$$C^6H^6 + O^2 = C^6H^6O^2;$$

ce qui fournit un mélange d'aldéhyde propylique véritable et d'aldéhyde secondaire (acétone), l'oxydation portant à la fois sur les deux carbures distincts qui concourent à engendrer le propylène :

Aldéhyde normal.	$C^4H^4(C^2H^2) + O^2 = C^4H^4(C^2H^2O^2)$
Acétone.	$C^4H^4(C^2H^2) + O^2 = C^4H^4O^2(C^2H^2)$.

3° Ils se forment encore dans la distillation sèche des sels alcalins, formés par les acides monobasiques :

Acétone.	$2C^4H^3CaO^4 = C^6H^6O^2 + C^2O^4,2CaO$,
Benzone.	$2C^{14}H^5CaO^4 = C^{26}H^{10}O^2 + C^2O^4,2CaO$.

Observons que le produit de cette réaction peut être aussi dérivé de 2 molécules de carbure, associés à 1 molécule d'acide carbonique (p. 73) :

$$C^2O^4,H^2O^2 + 2C^2H^4 - 2H^2O^2 = C^6H^6O^2,$$
$$C^2O^4,H^2O^2 + 2C^{12}H^6 - 2H^2O^2 = C^{26}H^{10}O^2.$$

Distille-t-on un mélange de deux sels à équivalents égaux, on obtient un *acétone mixte*, dérivé de deux carbures distincts et qui est encore un aldéhyde secondaire :

$$C^{14}H^5CaO^4 + C^4H^3CaO^4 = C^{16}H^8O^2 + C^2O^4,2CaO,$$

c'est-à-dire,

$$C^2O^4,H^2O^2 + C^2H^4 + C^{12}H^6 - 2H^2O^2 = C^{16}H^8O^2.$$

Si l'on effectue cette réaction avec un sel mélangé de formiate, on obtient un corps qui dérive d'un carbure et de l'hydrogène,

$$C^4H^3CaO^4 + C^2HCaO^4 = C^4H^4O^2 + C^2O^4,2CaO,$$

c'est-à-dire,

$$C^2O^4,H^2O^2 + C^2H^4 + H^2 - 2H^2O^2 = C^4H^4O^2;$$

C'est un aldéhyde normal, de la première classe.

2. *Réactions.* — 1° Les aldéhydes des alcools d'hydratation, traités par l'hydrogène naissant, reproduisent lesdits alcools :

$$C^6H^6O^2 + H^2 = C^6H^8O^2.$$

Mais il se forme en général et simultanément un produit intermédiaire fort stable, dérivé de deux molécules d'aldéhyde :

Pinacone. . . . . $2C^6H^6O^2 + H^2 = C^{12}H^{14}O^2.$

2° L'oxydation des aldéhydes secondaires n'engendre pas les acides à 4 équivalents d'oxygène correspondants, mais seulement ceux qui renferment 2 équivalents de carbone de moins :

$$C^6H^6O^2 + O^6 = C^4H^4O^4 + C^4H^2O^4.$$

Cette propriété établit une différence caractéristique entre les aldéhydes proprement dits et les aldéhydes secondaires. Elle s'ex-

plique par la constitution complexe des aldéhydes; la fixation de 2 équivalents d'oxygène sur un aldéhyde secondaire

$$C^4H^4O^2(C^2H^2[-])$$

ne pouvant engendrer un dérivé formique, tel que l'acide propionique,

$$C^4H^4(C^2H^2O^4);$$

lequel dérive au contraire régulièrement de l'aldéhyde normal :

$$C^4H^4(C^2H^2O^2[-]);$$

3° Les acétones s'unissent aux acides, avec séparation de 2 équivalents d'eau, et dans la proportion de 2 équivalents d'acide pour 1 équivalent d'aldéhyde, précisément comme les aldéhydes normaux :

$$C^6H^6O^2 + 2HCl - H^2O^2 = C^6H^6Cl^2.$$

Cette classe se partage en divers ordres, suivant l'atomicité des alcools générateurs. Mais on n'a guère étudié que les aldéhydes secondaires monoatomiques. Ils sont isomères avec les aldéhydes proprement dits, auxquels ils répondent terme pour terme.

I. — *Acétone :* $C^6H^6O^2$ ou $C^4H^4O^2[C^2H^2[-]]$.

1. *Formation.* — L'acétone se forme :

1° En oxydant l'hydrate de propylène, $C^6H^8O^2$;

2° En oxydant le propylène, C^6H^6;

$$C^6H^6 + O^2 = C^6H^6O^2;$$

3° En distillant l'acétate de chaux;

$$2C^4H^3CaO^4 = C^6H^6O^2 + C^2O^4, 2CaO;$$

4° En faisant réagir le chlorure acétique sur le zinc méthyle,

$$C^2H^3Zn + C^4H^3ClO^2 = C^6H^6O^2 + ZnCl,$$

c'est-à-dire par la réaction du formène naissant, C^2H^4, sur l'acide acétique naissant :

$$C^2H^4 + C^4H^4O^4 - H^2O^2 = C^6H^6O^2;$$

L'acide acétique lui-même pouvant être obtenu au moyen du kalium méthyle et de l'acide carbonique :

$$C^2H^3K + C^2O^4 = C^4H^3KO^4,$$

on voit que l'acétone peut être dérivé en définitive de 2 molécules de formène, associées à 1 molécule d'acide carbonique (V. p. 72).

2. *Préparation.* — On prépare l'acétone en distillant dans une cornue de grès l'acétate de chaux sec. On rectifie le produit au bain-marie; on le fait digérer ensuite avec de la chaux vive concassée; puis on redistille sur un peu de bichromate de potasse et d'acide sulfurique. On rectifie une dernière fois sur du chlorure de calcium.

L'acétone est un liquide éthéré, qui bout à 56°,3. Sa densité à 0° est 0,814. Sa chaleur spécifique est la moitié de celle de l'eau. Il est miscible avec l'eau, l'alcool, l'éther.

3. *Réactions.* — *Hydrogène.* — L'amalgame de sodium et l'eau changent l'acétone en *alcool isopropylique :*

$$C^6H^6O^2 + H^2 = C^6H^8O^2.$$

L'acide iodhydrique, à 280°, le transforme en *hydrure de propylène :*

$$C^6H^6O^2 + 2H^2 = C^6H^8 + H^2O^2.$$

4. *Oxygène.* — L'acétone, soumis aux influences oxydantes, résiste notablement; puis il se change immédiatement en acides acétique et carbonique :

$$C^6H^6O^2 + 4O^2 = C^4H^4O^4 + C^2O^4 + H^2O^2.$$

Telle est la réaction exercée par un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique.

Avec la chaux sodée, vers 300°, on obtient de l'acétate et du formiate.

5. *Chlore.* — Le chlore agit par substitution, en formant les acétones chlorés, $C^6H^5Cl^3O^2$, $C^6H^4Cl^2O^2$, etc, liquides irritants et corrosifs.

L'acétone bichloré peut être changé en acide lactique :

$$C^6H^4Cl^2O^2 + 2H^2O^2 = C^6H^6O^6 + 2HCl;$$

ce qui revient à fixer, par voie indirecte, 4 équivalents d'oxygène sur le résidu forménique, inclus dans l'acétone :

$$C^4H^4O^2(C^2H^2[-]) + O^4 = C^4H^4O^2(C^2H^2O^4).$$

6. *Acides.*— Les acides s'unissent à l'acétone, comme à l'aldéhyde ordinaire. Avec le perchlorure de phosphore on obtient *l'acétone dichlorhydrique*, $C^6H^6Cl^2$, liquide bouillant à 70°, et *l'acétone monochlorhydrique*, C^6H^5Cl, qui bout à 30°. Ce dernier, traité par la potasse alcoolique se change en *allylène*, C^6H^4.

7. L'acétone se combine aux bisulfites alcalins, toujours comme les aldéhydes normaux.

8. Les agents déshydratants changent l'acétone en divers produits. formés par la réunion de plusieurs molécules.

Par exemple avec l'acide sulfurique concentré, on obtient *le mésitylène*, $C^{18}H^{12}$, ou *triallylène*, qui bout vers 165°.

Avec la chaux caustique, par un contact de quelques semaines, il se forme *l'oxyde mésitylique*, $C^{12}H^{10}O^2$, bouillant vers 130°, doué d'une odeur poivrée; et le *phorone*, $C^{18}H^{14}O^2$, bouillant vers 210°.

II. — *Butyrone* : $C^{14}H^{14}O^2$, ou $C^8H^8O^2(C^6H^6[—])$.

Le butyrone se prépare en distillant le butyrate de chaux.

Il bout à 144°. En même temps se forment, en moindre quantité,

Le butyral.	$C^8H^8O^2$	bouillant à	95°,
Le méthylbutyral.	$C^{10}H^{10}O^2$	—	111°,
L'éthylbutyral.	$C^{12}H^{12}O^2$	—	128°.

etc., etc.

III. — *Benzone :* $C^{26}H^{10}O^2$ ou $C^{14}H^6O^2(C^{12}H^4[—])$.

1. Le benzone ou benzophénone s'obtient en distillant le benzoate de chaux sec. On rectifie le produit : entre 300 et 360° passe le benzone, qui ne tarde pas à cristalliser. On le purifie par recristallisation dans l'alcool.

2. Le benzone se présente sous la forme de beaux prismes rhomboïdaux incolores. Il fond à 46° et bout à 315°.

3. Traité par l'hydrogène naissant (amalgame de sodium), il fournit un alcool, $C^{26}H^{10}O^2$.

4. La chaux sodée à 260° le dédouble en *benzine* et *acide benzoïque :*

$$C^{26}H^{10}O^2 + NaO,HO = C^{14}H^5KO^4 + C^{12}H^6.$$

LIVRE CINQUIÈME

ACIDES

CHAPITRE PREMIER

ACIDES EN GÉNÉRAL.

§ 1. — **Définition et classification.**

1. Les acides organiques sont des corps qui s'unissent aux bases pour former des *sels*. Les sels des acides organiques jouissent des mêmes propriétés générales que les sels des acides minéraux. C'est-à-dire que :

1° Un acide est décomposé par la plupart des métaux, avec dégagement d'hydrogène :

$$C^4H^4O^4 + Zn = C^4H^3ZnO^4 + H.$$

2° Le métal d'un sel est déplacé par un autre métal, conformément à l'échelle électro-chimique :

$$C^4H^3PbO^4 + Zn = C^4H^3ZnO^4 + Pb.$$

3° Un acide réagit sur un oxyde, anhydre ou hydraté, en formant un sel :

$$C^4H^4O^4 + PbO = C^4H^3PbO^4 + HO,$$
$$C^4H^4O^4 + KO, HO = C^4H^3KO^4 + H^2O^2.$$

4° La réaction d'un acide dissous sur une base dissoute dans l'eau est instantanée ; elle s'opère suivant les rapports équivalents et d'une manière complète, quelles que soient les proportions d'eau mises en présence.

5° Un acide peut être déplacé *immédiatement* par un autre acide dans un sel, par volatilité ou par insolubilité :

Insolubilité. . . . $C^{14}H^5KO^4 + C^4H^4O^4 = C^{14}H^6O^4 + C^4H^3KO^4$,
Volatilité. . . . . $C^4H^3KO^4 + C^4H^2O^8 = C^4H^4O^4 + C^4HKO^8$;

une base peut être déplacée immédiatement par une autre base de la même manière :

Insolubilité. . . . $C^4H^3PbO^4 + KO, HO = C^4H^3KO^4 + PbO, HO$,
Volatilité. . . . . $C^4H^4O^4, AzH^3 + KO, HO = C^4H^3KO^4 + AzH^3 + H^2O^2$;

le tout conformément aux lois de Berthollet :

6° Ces mêmes lois président aux *doubles décompositions immédiates* entre deux sels différents; soit l'acétate de plomb et l'oxalate de potasse :

$$2C^4H^3PbO^4 + C^4K^2O^8 = 2C^4H^3KO^4 + C^4Pb^2O^8.$$

7° Les sels organiques dissous conduisent l'électricité et sont décomposés par le courant voltaïque, à la façon des sels minéraux; le métal se porte au pôle négatif, tandis qu'au pôle positif se réunissent l'oxygène et les éléments de l'acide anhydre; ces derniers donnent lieu en général à diverses réactions secondaires.

Les sels et acides organiques sont donc comparables aux sels et acides minéraux par leur fonction générale ; mais la présence du carbone et de l'hydrogène parmi leurs éléments donne lieu à des transformations toutes spéciales, qui servent de base à leur classification.

2. En effet nous partagerons les acides organiques en deux grands groupes ou *classes*, selon qu'ils remplissent purement et simplement la fonction d'acides (*acides à fonction simple*); ou bien qu'ils jouent à la fois le rôle d'acide et le rôle d'alcool, ou d'aldéhyde, ou d'éther, etc. (*acides à fonction complexe*).

La première classe, celle des *acides à fonction simple*, se divise en ordres, suivant la proportion d'oxygène, laquelle est toujours multiple de 4 dans cette classe :

1er ordre : *acides monobasiques*. . . . . $C^{2n}H^{2p}O^4$,
2e ordre : *acides bibasiques*. . . . . $C^{2n}H^{2p}O^8$,
3e ordre : *acides tribasiques*. . . . . $C^{2n}H^{2p}O^{12}$,

et ainsi de suite.

§ 2. — 1er ordre : Acides monobasiques simples, renfermant 4 équivalents d'oxygène.

1. A chaque alcool normal :

$$C^{2n}H^{2p+2}O^2,$$

répond un acide :

$$C^{2n}H^{2p}O^4.$$

2. Ces acides forment par leur union avec les autres corps :

1° Une seule série de *sels monobasiques* normaux :

Acétates. . . . . $C^4H^3MO^4$.

2° Un *éther*, formé à équivalents égaux et occupant le même volume gazeux que l'alcool et l'acide générateurs pris séparément :

Ether acétique. . . . . $C^4H^4(C^4H^4O^4)$.

3° Un *chlorure acide* principal, $C^4H^2O^2(HCl)$, occupant le même volume gazeux que l'acide générateur ;

4° Un *anhydride*, dans lequel le carbone est deux fois aussi condensé (sous forme gazeuse) que dans l'acide lui-même :

$$2C^4H^4O^4 - H^2O^2 = C^8H^6O^6.$$

5° Un *carbure d'hydrogène*, engendré par séparation d'acide carbonique, et un *acétone* engendré aux dépens de 2 molécules d'acide par séparation d'eau et d'acide carbonique, etc., etc.

3. *Formules.* — Nous représenterons ces acides et leurs sels par 3 formules différentes, suivant les analogies qu'il sera utile d'exprimer :

1° Pour exprimer les sels, on pourra écrire, comme en chimie minérale:

{ Acide acétique. . . . . $C^4H^3O^3, HO$ ou $C^4H^4O^4$,
{ Acétate.. . . . . $C^4H^3O^3, KO$ ou $C^4H^3KO^4$.

2° Pour marquer la génération d'un acide au moyen d'un alcool ou d'un carbure, on écrira la substitution de l'hydrogène ou de l'eau par l'oxygène, à volumes gazeux égaux :

{ Hydrure d'éthylène. . . . . $C^4H^4(H^2)$,
{ Alcool. . . . . $C^4H^4(H^2O^2)$,
{ Acide acétique.. . . . . $C^4H^4(O^4)$.

3° Pour exprimer les composés formés par l'union réciproque de deux acides, avec séparation d'eau, on écrit la substitution de l'un des acides aux éléments de l'eau dans le second :

Acide acétique.	$C^4H^2O^2(H^2O^2)$,
Chlorure acétique.	$C^4H^2O^2(HCl)$.

4. Le premier ordre se partage en familles, suivant le rapport entre le carbone et l'hydrogène et de la même manière que les alcools générateurs.

Voici le tableau des principaux acides qui sont compris dans l'ordre des acides à 4 équivalents d'oxygène.

I. — PREMIÈRE FAMILLE : FAMILLE DES ACIDES GRAS : $C^{2n}H^{2n}O^4$.

Acide formique.	$C^2H^2O^4$,
Acide acétique.	$C^4H^4O^4$,
Acide propionique.	$C^6H^6O^4$,
Acide butyrique.	$C^8H^8O^4$,
Acide valérique.	$C^{10}H^{10}O^4$,
Acide caproïque.	$C^{12}H^{12}O^4$,
Acide œnanthylique.	$C^{14}H^{14}O^4$,
Acide caprylique.	$C^{16}H^{16}O^4$,
Acide pélargonique.	$C^{18}H^{18}O^4$,
Acide caprique.	$C^{20}H^{20}O^4$,
Acide laurique.	$C^{24}H^{24}O^4$,
Acide coccinique.	$C^{26}H^{26}O^4$,
Acide myristique.	$C^{28}H^{28}O^4$,
Acide palmitique ou margarique.	$C^{32}H^{32}O^4$,
Acide stéarique.	$C^{36}H^{36}O^4$,
Acide arachique.	$C^{40}H^{40}O^4$,
Acide cérotique.	$C^{52}H^{52}O^4$,
Acide mélissique.	$C^{60}H^{60}O^4$.

La plupart de ces acides existent dans la nature, soit à l'état libre (acide formique); soit à l'état d'éthers ou de composés glycériques (corps gras neutres).

1. *Formation.* — On forme ces acides :

1° En oxydant directement les *alcools* correspondants :

$$C^4H^6O^2 + 2O^2 = C^4H^4O^4 + H^2O^2;$$

ou les aldéhydes :

$$C^4H^4O^2 + O^2 = C^4H^4O^4.$$

2° En oxydant les *carbures acétyléniques*, $C^{2n}H^{2n-2}$:

$$C^4H^2 + O^2 + H^2O^2 = C^4H^4O^4.$$

3° En oxydant les *carbures Ethyléniques*, $C^{2n}H^{2n}$, lesquels forment d'abord des aldéhydes, puis des acides, sous l'influence de l'acide chromique;

$$\begin{cases} C^4H^4 + O^2 = C^4H^4O^2, \\ C^4H^4O^2 + O^2 = C^4H^4O^4. \end{cases}$$

4° En oxydant les *carbures forméniques*, *benzèniques* et autres, par voie indirecte, c'est-à-dire par l'intermédiaire d'un composé chloré :

$$C^2H^4 + 3O^2 = C^2H^2O^4 + H^2O^2,$$

c'est-à-dire,

$$C^2HCl^3 + 4(KO, HO) = C^2HKO^4 + 3KCl + 2H^2O^2.$$

5° En réduisant les *acides bibasiques* par l'acide iodhydrique :

$$C^8H^6O^8 + 3H^2 = C^8H^8O^4 + 2H^2O^2.$$

Ces cinq réactions procèdent au moyen des corps que renferment le même nombre d'équivalents de carbone que les acides formés. Les trois suivantes prennent pour origine des corps moins riches en carbone.

6° En fixant les éléments de l'*acide carbonique sur un carbure d'hydrogène ;* ce qui s'effectue au moyen d'un dérivé potassé :

$$C^2H^3K + C^2O^4 = C^4H^3KO^4,$$

ou bien encore en faisant agir le sodium sur un dérivé chloré, en présence de l'acide carbonique.

7° En fixant les éléments de l'*oxyde de carbone sur un alcool :*

$$C^4H^6O^2 + C^2O^2 = C^6H^6O^4.$$

ce qui s'effectue, soit au moyen d'un alcoolate alcalin et de l'oxyde de carbone ; soit en remplaçant l'oxyde de carbone par un nitrile équivalant, l'acide cyanhydrique : (p. 193)

$$C^4H^6O^2 + C^2HAz - H^2O^2 = C^6H^5Az.$$
$$C^6H^5Az + 2H^2O^2 = C^6H^6O^4 + AzH^3.$$

8° Signalons enfin la *formation simultanée des acides homologues*,

$C^{2n}H^{2n}O^4$, *par analyse*, soit dans l'oxydation des acides gras à formule plus élevée, soit dans quelques autres réactions.

2. *Décompositions.* — Réciproquement les acides $C^{2n}H^{2n}O^4$ régénèrent :

1° Les carbures $C^{2n}H^{2n+2}$, sous l'influence hydrogénante de l'acide iodhydrique à 280° :

$$C^4H^4O^4 + 3H^2 = C^4H^6 + 2H^2O^2.$$

2° Les alcools $C^{2n}H^{2n+2}O^2$, lorsqu'on réduit par l'amalgame de sodium les acides anhydres;

3° Les aldéhydes $C^{2n}H^{2n}O^2$, lorsqu'on distille un sel desdits acides avec un formiate :

$$C^4H^3CaO^4 + C^2HCaO^4 = C^4H^4O^2 + C^2O^4, Ca^2O^2.$$

4° Les carbures $C^{2n-2}H^{2n}$, lorsqu'on distille un sel desdits acides avec un hydrate alcalin :

$$C^4H^3KO^4 + KHO^2 = C^2H^4 + C^2O^4, K^2O^2.$$

La plupart de ces réactions et transformations se retrouvent dans l'histoire des autres familles d'acides monobasiques, $C^{2n}H^{2m}O^4$.

3. *Propriétés physiques.* — Les relations physiques qui existent entre les alcools homologues compris dans chaque groupe se retrouvent dans les acides qui en dérivent. Il importe de nous y arrêter un instant.

Les acides les plus simples par leur formule sont liquides et se rapprochent de la nature, de l'eau avec laquelle ils se mêlent en toute proportion (acides formique, acétique, etc.); mais, à mesure que l'équivalent augmente, la solubilité des acides dans l'eau diminue. L'acide butyrique ne se mélange déjà plus avec l'eau en toutes proportions; l'acide valérique est peu soluble dans l'eau; l'acide caprique, presque insoluble.

L'alcool est un meilleur dissolvant que l'eau pour les acides gras cependant les derniers termes de la série, à partir de l'acide palmitique, y sont de moins en moins solubles; leur solution, saturée à chaud, se prend en masse par le refroidissement. Pour l'éther on observe la même graduation : les premiers termes y sont très-solubles, jusqu'à l'acide caprique; les suivants se séparent en partie par le refroidissement; enfin les derniers, tel que l'acide mélissique, y sont peu solubles, même à chaud.

La fluidité varie d'une façon analogue : l'acide formique est

presque aussi fluide que l'eau; tandis que l'acide butyrique est déjà oléagineux. Les acides à équivalent élevé sont solides : ce sont les acides gras proprement dits.

La fusibilité va d'abord en croissant, à mesure que l'équivalent s'élève, de l'acide acétique aux acides butyrique, valérique. Puis elle diminue, les acides gras étant solides à la température ordinaire et d'autant moins fusibles que leur équivalent est plus élevé.

Il est certaines propriétés physiques dont les variations sont plus régulières. Tel est le point d'ébullition. Il augmente avec l'équivalent, et cela de telle sorte qu'on observe une augmentation de 15 à 20° pour deux acides qui diffèrent par C^2H^2. Ainsi l'acide formique, $C^2H^2O^4$, bout à 104°; l'acide acétique, $C^4H^4O^4$, à 118°; l'acide butyrique, $C^8H^8O^4$, à 163°; l'acide valérique, $C^{10}H^{10}O^4$, à 175°, etc.

Les acides les plus simples distillent facilement et sans altération; mais les acides à équivalent élevé, tels que l'acide margarique, qui distille vers 400°, commencent à s'altérer, dès que l'on opère sur quelques grammes ou davantage; ces altérations se prononcent de plus en plus pour les acides qui suivent.

Ajoutons enfin que les acides gras, jusqu'à l'acide caprique, se volatilisent en proportion sensible avec la vapeur d'eau, parce que leur tension de vapeur est notable à 100°. Mais cette tension diminue rapidement avec l'équivalent, et déjà pour l'acide caprique elle est très-faible. Aussi les acides gras proprement dits ne distillent pas avec la vapeur d'eau sous la pression atmosphérique. Ce caractère a souvent été employé dans l'analyse pour séparer les acides gras volatils des autres acides.

II. — 2e famille : $C^{2n}H^{2n-2}O^4$.

Acide acrylique.	$C^6H^4O^4$,
Acide crotonique.	$C^8H^6O^4$,
Acide angélique.	$C^{10}H^8O^4$,
Acide pyrotérébique.	$C^{12}H^{10}O^4$,
Acide campholique.	$C^{20}H^{18}O^4$,
Acides oléique et élaïdique.	$C^{36}H^{34}O^4$.

Ces acides, traités par l'hydrogène naissant, fixent H^2 et se changent en acides de la 1re famille.

III. — 3e famille : $C^{2n}H^{2n-4}O^4$.

Acide sorbique.	$C^{12}H^8O^4$,
Acide camphique.	$C^{20}H^{16}O^4$,
Acide linoléique.	$C^{32}H^{28}O^4$.

IV. — 4e FAMILLE : $C^{2n}H^{2n-6}O^4$.

V. — 5e FAMILLE : $C^{2n}H^{2n-8}O^4$ (*acides aromatiques*) :

Acide benzoïque.	$C^{14}H^6O^4$,
Acide toluique.	$C^{16}H^8O^4$,
Acide cuminique.	$C^{20}H^{12}O^4$.

VI. — 6e FAMILLE : $C^{2n}H^{2n-10}O^4$.

Acide cinnamique.	$C^{18}H^8O^4$,
Acides pimarique, pinique, sylvique.	$C^{40}H^{30}O^4$.

§ 3. — 2e ordre : Acides bibasiques simples, renfermant 8 équivalents d'oxygène.

1. A tout alcool diatomique normal

$$C^{2n}H^{2p+2}O^4$$

répond un acide bibasique simple

$$C^{2n}H^{2p-2}O^8.$$

Les acides bibasiques forment :

2. *Dérivés.* — 1° Deux séries de *sels normaux*, les uns *neutres et bibasiques*, les autres *acides et monobasiques* :

Acide succinique.	$C^8H^6O^8$,	Acide oxalique.	$C^4H^2O^8$,
Succinates neutres.	$C^8H^4M^2O^8$,	Oxalates neutres.	$C^4M^2O^8$,
Succinates acides.	$C^8H^5KO^8$,	Oxalates acides.	C^4HMO^8.

2° Deux séries d'*éthers*, les uns *neutres et dialcooliques*, les autres *acides et monoalcooliques* :

Éther succinique.	$\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\}(C^8H^6O^8)$,	Éther oxalique.	$\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\}(C^4H^2O^8)$,
Acide éthylsuccinique. . .	$C^4H^4(C^8H^6O^8)$,	Acide éthyloxalique. . . .	$C^4H^4(C^4H^2O^8)$.

Les éthers neutres occupent la moitié du volume gazeux occupé par l'alcool générateur.

3° Deux séries d'*amides*, les uns *neutres*, les autres *acides et monobasiques* (Voir le *Livre des Amides*).

4° Un *anhydride*, renfermant autant de carbone que l'acide générateur.

Anhydride succinique, $C^8H^4O^8$.

5° 2 dérivés pyrogénés, savoir : un *acide monobasique:*

$$C^6H^4O^8 - C^2O^4 = C^4H^4O^4;$$

puis un carbure :

$$C^6H^4O^8 - 2C^2O^4 = C^2H^4,$$

tous deux engendrés par perte régulière d'acide carbonique, etc., etc.

3. En général les acides bibasiques reproduisent toutes les réactions des acides monobasiques, ces réactions étant prises 1 à 1 et 2 à 2, soit le symbole

$$A + B - C$$

exprimant l'une de ces réactions ;

$$A' + B' - C'$$

en représentant un autre ; l'algorithme :

$$(A+B - C) + (A' + B' - C'),$$

exprimera en général toutes les réactions d'un acide bibasique.

4. *Formule.* — On peut écrire la formule d'un acide bibasique de diverses manières, correspondant aux notations des acides monobasiques, telles que :

1° Acide succinique : $C^8H^4O^6,2HO$ — $C^8H^4O^6,KO,HO$ — $C^8H^4O^6,2KO$;

formules analogues à celles des sels et acides minéraux et très-propres à représenter les réactions salines ;

$$2° \quad C^8H^6O^8 = C^8H^6(O^4)(O^4),$$

en tant que dérivé de

Alcool. . . . . $C^8H^6(H^2O^2)(H^2O^2)$

et de

Carbure. . . . . $C^8H^6(H^2)(H^2)$

5. *Classification.* — On partage l'ordre des acides bibasiques en familles suivant le rapport entre l'hydrogène et le carbone.

1re FAMILLE : SÉRIE OXALIQUE, $C^{2n}H^{2n-2}O^8$.

Acide oxalique	$C^4H^2O^8$,
— malonique	$C^6H^4O^8$,
— succinique	$C^8H^6O^8$,
— pyrotartrique	$C^{10}H^8O^8$.
— adipique	$C^{12}H^{10}O^8$,
— pimélique	$C^{14}H^{12}O^8$,
— subérique	$C^{16}H^{14}O^8$,
— anchoïque	$C^{18}H^{16}O^8$.
— sébacique	$C^{20}H^{18}O^8$.

1. *Formation.* — On forme ces acides :

1° En oxydant convenablement les *alcools diatomiques :*

$$C^4H^6O^4 + 4O^2 = C^4H^2O^8 + 2H^2O^2.$$

2° ou les *aldéhydes diatomiques :*

$$C^4H^2O^4 + 2O^2 = C^4H^2O^8.$$

3° ou bien encore les *alcools* et les *aldéhydes monoatomiques :*

$$C^4H^6O^2 + 5O^2 = C^4H^2O^8 + 2H^2O^2.$$

4° En oxydant directement les *carbures acétyléniques :*

$$C^4H^2 + 4O^2 = C^4H^2O^8,$$

5° ou les *carbures éthyléniques :*

$$C^4H^4 + 5O^2 = C^4H^2O^8 + H^2O^2,$$

6° ou les *carbures forméniques*, indirectement :

$$C^4H^6 + 6O^2 = C^4H^2O^8 + 2H^2O^2.$$

Cette dernière oxydation a lieu par l'intermédiaire d'un dérivé chloré :

$$C^4Cl^6 + 8(KO, HO) = C^4K^2O^8 + 6KCl + 4H^2O^2.$$

7° En oxydant les *acides monobasiques :*

$$C^8H^8O^4 + 3O^2 = C^8H^6O^8 + H^2O^2,$$

par voie directe ou indirecte. Toutes les réactions précédentes for-

ment les acides bibasiques au moyen des corps qui contiennent le même nombre d'équivalents de carbone. Les suivantes procèdent à partir de corps moins carburés.

8° On peut fixer (par voie indirecte) les éléments de l'*acide carbonique* sur un *carbure d'hydrogène :*

$$C^4H^6 + 2C^2O^4 = C^8H^6O^8,$$

ou sur un acide monobasique :

$$C^6H^6O^4 + C^2O^4 = C^8H^6O^8;$$

9° Les éléments de l'*oxyde de carbone* sur un *alcool diatomique :*

$$C^4H^6O^4 + 2C^2O^2 = C^8H^6O^8,$$

réaction qui s'effectue par l'intermédiaire d'un éther dicyanhydrique :

$$C^4H^6O^4 + 2C^2HAz - 2H^2O^2 = C^8H^4Az^2,$$

transformable ensuite en acide par la potasse :

$$C^8H^4Az^2 + 4H^2O^2 = C^8H^6O^8 + 2AzH^3;$$

10° Signalons encore la formation simultanée et par analyse des acides $C^{2n}H^{2n-2}O^8$, dans l'oxydation des acides gras, $C^{2n}H^{2n}O^4$, à formule plus élevée, ainsi que dans diverses autres réactions.

2. *Décompositions.* — Réciproquement ces acides régénèrent :

1° Les acides monobasiques, $C^{2n}H^{2n}O^4$, lorsqu'on les chauffe avec une quantité modérée d'acide iodhydrique à 280° ;

2° Les carbures, $C^{2n}H^{2n+2}$, sous l'influence d'un grand excès du même réactif.

3. *Propriétés.* — Les acides bibasiques sont tous cristallisés, plus solubles dans l'eau que les acides monobasiques qui renferment le même nombre d'équivalents de carbone. Au contraire, ils sont moins solubles dans l'éther et dans l'alcool, bien que solubles à un certain degré dans ces deux dissolvants. Ils ne peuvent pas être distillés sans éprouver une décomposition partielle.

2e Famille : $C^{2n}H^{2n-4}O^8$.

Acide fumarique.	$C^8H^4O^8$,
— citraconique.	$C^{10}H^6O^8$,
— camphorique.	$C^{20}H^{16}O^8$.

3e FAMILLE : $C^{2n}H^{2n-6}O^8$.

4e FAMILLE : $C^{2n}H^{2n-8}O^8$ (*série aromatique*).

Acides phtalique, isophtalique et téréphtalique, $C^{16}H^6O^8$.
Acide uvitique, $C^{18}H^8O^8$.

§ 4. — 5e ordre : Acides tribasiques simples, renfermant 12 équivalents d'oxygène.

1. A tout alcool triatomique normal, $C^{2n}H^{2r+2}O^6$, doit répondre un acide tribasique simple, $C^{2n}H^{2p-4}O^{12}$.

Un acide tribasique forme : 1° *trois séries de sels normaux*, *sels neutres tribasiques, sels monoacides bibasiques, sels biacides monobasiques :*

Acide carballylique.	$C^{12}H^8O^{12}$,
Sels.	$C^{12}H^5M^3O^{12}$ — $C^{12}H^6M^2O^{12}$ — $C^{12}H^7MO^{12}$.

2° Il forme aussi *trois séries d'éthers*, de *chlorures acides*, d'*amides*, etc.

3° Il peut perdre, soit une molécule d'acide carbonique, en formant *un acide bibasique :*

$$C^{2n}H^{2p}O^{12} - C^2O^4 = C^{2n-2}H^{2p}O^8;$$

soit 2 molécules d'acide carbonique, en formant un *acide monobasique :*

$$C^{2n}H^{2p}O^{12} - 2C^2O^4 = C^{2n-4}H^{2p}O^4;$$

soit 3 molécules d'acide carbonique, en formant *un carbure :*

$$C^{2n}H^{2p}O^{12} - 3C^2O^4 = C^{2n-6}H^{2p}.$$

2. En général un acide bibasique reproduit 1, 2 et 3 fois toutes les réactions d'un acide monobasique, prises 1 à 1, 2 à 2, 3 à 3; ce qui s'exprime par l'algorithme suivant :

$$(A + B - C) + (A' + B' - C') + (A'' + B'' - C'').$$

3. *Formation.* — La formation de ces acides peut être réalisée en principe par les mêmes méthodes que celle des acides monobasiques et bibasiques; mais les seuls acides de cette famille, connus avec certitude sont les suivants :

1° L'*acide carballylique*, $C^{12}H^8O^{12}$ (série grasse), obtenu au moyen de

l'éther tricyanhydrique de la glycérine, c'est-à-dire en fixant l'oxyde de carbone sur cet alcool :

$$C^6H^8O^6 + 3C^2O^2 = C^{12}H^8O^{16};$$

2° *L'acide aconitique* :

$$C^{12}H^6O^{12};$$

3° L'*acide trimésique*, $C^{18}H^6O^{12}$ (série aromatique), obtenu par l'oxydation du mésitylène, $C^{18}H^{12}$:

$$C^{18}H^6(H^2)(H^2)(H^2) \qquad C^{18}H^6(O^4)(O^4)(O^4).$$

4. La théorie indique encore l'existence des *acides quadribasiques*, *quintibasiques*, *sébasiques*, etc. On connaît seulement l'*acide mellitique*, sébasique, $C^{24}H^6O^{24}$:

$$C^{12}H^6 + 6C^2O^4 = C^{24}H^6O^{24}.$$

§ 5. — 2e classe : Acides à fonction complexe.

1. L'existence des acides à fonction complexe est une conséquence de la théorie des alcools polyatomiques. En effet, un tel alcool peut éprouver plusieurs fois les réactions d'un alcool monoatomique, ou plusieurs réactions simultanées (p. 254).

S'il éprouve une seule fois la réaction qui donne naissance à un acide, le corps résultant possède la fonction acide. Mais il demeure apte à éprouver, soit la même réaction une seconde fois, à la façon d'un alcool ordinaire; soit toute autre réaction capable d'engendrer une nouvelle fonction, laquelle coexiste avec la fonction acide dans le dérivé.

2. *Acides alcools.*—Soit, par exemple, le glycol, alcool diatomique:

$$C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2);$$

la substitution de l'oxygène à un volume égal de vapeur d'eau dans ce corps engendre un acide monobasique (acide glycollique ou oxyacétique) :

$$C^4H^2(H^2O^2)(O^4) \quad \text{ou} \quad C^4H^4O^6.$$

Cet acide joue en même temps le rôle d'alcool monoatomique. C'est donc un *acide-alcool*.

De même la glycérine, alcool triatomique :

$$C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(H^2O^2)$$

engendre l'acide glycérique :

$$C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(O^4) \text{ ou } C^6H^6O^8,$$

acide monobasique et alcool diatomique.

La mannite, alcool hexatomique :

$$C^{12}H^2(H^2O^2)^6$$

engendre l'acide mannitique,

$$C^{12}H^2(H^2O^2)^5(O^4) \text{ ou } C^{12}H^{12}O^{14}.$$

acide monobasique et alcool pentatonique.

En répétant 2 fois la même réaction sur la mannite, on obtient l'acide saccharique :

$$C^{12}H^2(H^2O^2)^4(O^4)(O^4) \text{ ou } C^{12}H^{10}O^{16}$$

bibasique et tétralcoolique.

3. Il existe aussi des *acides-aldéhydes*, formés par 2 réactions distinctes :

Tel est l'acide glyoxalique,

$$C^4H^2(O^4)(O^2[-]). \text{ dérivé de } C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2)$$

4. Il existe des *acides-éthers*, dérivés soit d'un 2e acide : tel est l'acide chloracétique :

$$C^4H^2(HCl)O^4, \text{ dérivé de } C^4H^2(H^2)O^4;$$

soit d'un alcool : tel est l'acide éthylglycolique :

$$C^4H^2(C^4H^6O^2)(O^4), \text{ dérivé de } C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2).$$

5. Il existe des *acides-alcalis*, telle est la glycollammine ou acide glycollammique :

$$C^4H^2(AzH^3)(O^4), \text{ dérivée de } C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2),$$

etc., etc.

6. La classe des acides à fonctions complexes se subdivise en ordres, d'après l'atomicité de l'alcool générateur. Chaque ordre comprend des acides-alcools, des acides-aldéhydes et des acides-éthers. Les acides complexes qui dérivent d'un alcool diatomique sont tous monobasiques et renferment en général 6 équivalents d'oxygène.

On peut subdiviser chacun de ces groupes en plusieurs autres, selon qu'il s'agit d'un alcool proprement dit, ou d'un alcool secondaire ou d'un alcool jouant pour moitié le rôle d'un alcool proprement dit, et pour moitié le rôle d'un alcool secondaire; ou bien, enfin, le rôle d'un alcool-phénol. Mais nous n'entrerons pas dans ces détails.

7. Rappelons seulement qu'il existe une méthode générale pour transformer un acide à fonction complexe dans l'acide à fonction simple de même basicité : cette méthode consiste à traiter l'acide complexe par l'acide iodhydrique à 100 ou à 120°; l'action réductrice de cet acide détermine le phénomène :

$$C^6H^4(H^2O^2)O^4 + H^2 = C^6H^4(H^2)O^4 + H^2O^2.$$

§ 6. — 1er ordre des Acides à fonction complexe : Acides dérivés des alcools diatomiques.

Si l'on se borne aux acides formés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, cet ordre comprendra seulement les acides à 6 équivalents d'oxygène, $C^{2n}H^{2p}O^6$. Nous les distribuerons par familles d'après le rapport entre le carbone et l'hydrogène.

1re Famille : Acides, $C^{2n}H^{2n}O^6$:

Acide carbonique (sels de l')	$C^2M^2O^6$,
Acide glycollique ou oxyacétique	$C^4H^4O^6$,
Acides lactiques	$C^6H^6O^6$,
Acides oxybutyriques et acétonique	$C^8H^8O^6$,
Acide leucique	$C^{12}H^{12}O^6$.
. . . .	

1. *Formation.* — On les prépare :

1° Par l'oxydation régulière des alcools diatomiques, $C^{2n}H^{2n+2}O^4$, et des aldéhydes-alcools correspondants, $C^{2n}H^{2n}O^4$;

2° En oxydant avec ménagement par l'acide nitrique les alcools monoatomiques, $C^{2n}H^{2n+2}O^2$;

3° En traitant les acides monobasiques, $C^{2n}H^{2n}O^4$, par le chlore, ce qui fournit par substitution un acide dérivé, lequel est à la fois un acide et un éther chlorhydrique :

$$C^{2n}H^{2n-1}ClO^4, \quad \text{ou} \quad C^{2n}H^{2n-2}(HCl)O^4.$$

Attaqué par les alcalis, ce corps échange en effet, à la façon d'un

éther proprement dit, les éléments chlorhydriques contre les éléments de l'eau, ce qui fournit un acide alcool :

$$C^{2n}H^{2n-2}(H^2O^2)O^4;$$

Les réactions précédentes forment les acides $C^{2n}H^{2n}O^6$ à l'aide des corps qui contiennent le même nombre d'équivalents de carbone. La réaction suivante les forme au moyen de corps moins carburés.

4° On obtient les acides de cette famille en faisant réagir sur les aldéhydes l'acide formique naissant :

$$C^4H^4O^2 + C^2H^2O^4 = C^6H^6O^6;$$

on y parvient, suivant un artifice déjà signalé plusieurs fois, en unissant aux aldéhydes l'acide cyanhydrique :

$$C^4H^4O^2 + C^2HAz + H^2O^2 = C^6H^7AzO^4,$$

puis en faisant agir l'acide nitreux sur le corps résultant, de façon à éliminer l'azote :

$$C^6H^7AzO^4 + AzO^4H = C^6H^6O^6 + H^2O^2 + Az^2.$$

Cette réaction s'applique également aux aldéhydes proprement dits et aux aldéhydes secondaires.

5° En combinant l'oxyde de carbone avec les alcools diatomiques

$$C^4H^6O^4 + C^2O^2 = C^6H^6O^6,$$

ce qui s'effectue également par l'intermédiaire de l'acide cyanhydrique.

2. *Corps isomères.* — Tous les acides obtenus par les méthodes ci-dessus sont des *acides-alcools* :

$$C^{2n}H^{2n-2}(H^2O^2)(O^4).$$

La même famille comprend aussi une série d'*acides-éthers*, isomériques avec les précédents, tels que l'acide méthyllactique :

$$C^6H^4(C^2H^4O^2)(O^4) \quad \text{ou} \quad C^8H^8O^6;$$

l'acide éthylglycolique :

$$C^4H^2(C^4H^6O^2)(O^4) \quad \text{ou} \quad C^8H^8O^6;$$

tous corps isomères avec l'acide oxybutyrique :

$$C^8H^6(H^2O^2)(O^4).$$

Ajoutons d'ailleurs qu'il existe au moins trois acides oxybutyriques isomères, selon qu'ils dérivent du propylglycol, de l'aldehyde propylique ou de l'acétone,associés à l'oyyde de carbone ou à l'acide formique.

Sans entrer davantage dans ces détails, bornons-nous à étudier les réactions générales des *acides-alcools* proprement dits.

3. *Dérivés.* — Ces réactions peuvent être prévues en superposant une réaction d'acide et une réaction d'alcool.

Traçons ce tableau intéressant et qui comporte de nombreuses applications dans l'étude des principes naturels.. On peut former :

I. — *Sels.* 1° Une série de sels normaux monobasiques, préparés à la manière ordinaire, tels que les oxyacétates normaux :

$$C^4HM(H^2O^2)O^4 \quad \text{ou} \quad C^4H^3MO^6;$$

2° Une série de sels bibasiques, préparés en traitant les premiers sels par les agents propres à fournir des alcoolates alcalins (sodium, alcalis anhydres, etc.) ; tels sont les oxyacétates bibasiques :

$$C^4HM(HMO^2)O^4) \quad \text{ou} \quad C^4H^2M^2O^6.$$

Ces derniers corps sont décomposés par l'addition d'une grande quantité d'eau, comme les alcoolates alcalins.

II. — *Éthers.* 1° Une série d'éthers neutres, composés monoalcooliques normaux, tels que l'éther oxyacétique :

$$C^4H^4(C^4H^2[H^2O^2]O^4);$$

Ce corps est neutre et régénère l'alcool par l'action de la potasse.

2° Une série d'éthers acides monobasiques, produits par la substitution de l'alcool aux éléments de l'eau dans l'acide, conformément aux principes qui président à la formation des éthers mixtes (p. 209), tel est l'acide éthyloxyacétique :

$$C^4H^2(C^4H^6O^2)O^4;$$

Ce corps est isomère avec le précédent, dont il se distingue parce qu'il est acide et parce que la potasse n'en régénère pas l'alcool. Mais cet alcool reparaît sous forme d'éther iodhydrique, lorsqu'on réduit le composé à l'état d'acide acétique par l'acide iodhydrique.

3° Une série d'éthers neutres dialcooliques, qui sont les éthers neutres des acides précédents; tel est l'éther éthyloxyacétique :

$$C^4H^4(C^4H^2[C^4H^6O^2]O^4).$$

La potasse le décompose en reproduisant la moitié seulement de l'alcool générateur ; tandis que l'acide iodhydrique régénère 2 équivalents d'éther iodhydrique, en même temps qu'il change l'acide oxyacétique en acide acétique.

III. — *Combinaisons avec les acides.* — Il existe :

1° Une série d'anhydrides doubles, formés par les réactions normales des acides simples et dans lesquels, par conséquent la fonction d'alcool subsiste. Tel est l'anhydride benzoïque et oxyacétique, dérivé de $C^{14}H^6O^4$ et $C^4H^2(H^2O^2)O^4$:

$$C^{14}H^4O^2(C^4H^2[H^2O^2]O^4);$$

Les alcalis les détruisent immédiatement en reproduisant les deux acides générateurs.

2° Une série d'acides éthérés, formés au contraire en vertu de la fonction alcoolique, à la façon des éthers composés. Ces corps jouent le rôle d'acides monobasiques, isomériques avec les précédents. Telle est l'acide benzoxyacétique, dérivé des acides benzoïque et oxyacétique :

$$C^4H^2[C^{14}H^6O^4]O^4;$$

Les alcalis ne les décomposent que lentement, en reproduisant les deux acides générateurs. Aussi forment-ils des sels, ce que ne font pas les anhydrides doubles.

3° Une série d'anhydrides complexes, dérivés des deux réactions superposées.

Anhydride benzoïque et benzoxyacétique :

$$C^{14}H^4O^2(C^4H^2[C^{14}H^6O^4]O^4);$$

4° Une série d'éthers normaux, dérivés de l'union d'un alcool avec l'acide éthéré; tel est l'éther benzoxyacétique :

$$C^4H^4(C^4H^2[C^{14}H^6O^4]O^4).$$

IV. — *Dérivés pyrogénés.* — Il doit exister :

1° Un anhydride, formé par la perte de l'eau alcoolique et jouant

le rôle d'acide monobasique. Tel serait l'anhydride lactique, isomère ou identique avec l'acide acrylique :

$$C^6H^4(H^2O^2)O^4 = C^6H^4O^4 + H^2O^2.$$

2° Un autre anhydride-alcool, isomère, formé par la perte des éléments de l'eau aux dépens de l'acide ; tel est le lactide :

$$C^6H^2(H^2O^2)O^2.$$

3° Un anhydride neutre, formé par perte d'acide carbonique :

$$C^6H^4(H^2O^2)O^4 - C^2O^4 = C^4H^2(H^2O^2).$$

Tels sont l'éther du glycol et l'aldéhyde, dérivés respectifs des acides lactiques isomères, qui peuvent être formés l'un avec le glycol et l'oxyde de carbone, l'autre avec l'aldéhyde et l'acide formique, etc.

4° Divers composés plus complexes, sur lesquels nous ne nous étendrons pas.

V. *Amides.* — Il doit exister :

1° Deux amides neutres et normaux, formés par l'élimination des éléments de l'eau, aux dépens de la fonction acide.

Amide lactique normal :

$$C^6H^6O^6,AzH^3 - H^2O^2 = C^6H^7AzO^4 \quad \text{ou} \quad C^6H^5Az(H^2O^2)O^2,$$

Nitrile lactique normal :

$$C^6H^6O^6,AzH^3 - 2H^2O^2 = C^6H^5AzO^2 \quad \text{ou} \quad C^6H^3Az(H^2O^2);$$

2° Un amide isomère, formé par la substitution de l'ammoniaque à l'eau alcoolique :

Acide lactamique. . . . . $C^6H^4(H^2O^2)O^4 + AzH^3 - H^2O^2 = C^6H^4(AzH^3)O^4.$

Ce corps joue, à cause de son origine, le rôle d'un acide monobasique ; il joue aussi le rôle d'un alcali, à cause de la substitution ammoniacale : il réunit donc en lui deux fonctions en apparence contraires.

2e FAMILLE : $C^{2n}H^{2n-2}O^6$.

Acide oxyglycollique (acide aldéhyde)	$C^4H^2O^6$,
Acide pyruvique (acide aldéhyde).	$C^6H^4O^6$,
. . . .	. . . .
Acide scammonique.	$C^{30}H^{28}O^6$,
Acide ricinolique (acide éther ?).	$C^{36}H^{34}O^6$.

Cette famille comprend des acides alcools, des acides éthers et des acides aldéhydes, lesquels n'existent pas dans la famille précédente.

La théorie de ces composés est facile à construire à l'aide des lois exposées plus haut : nous ne nous y étendrons pas. Disons seulement que les *acides-aldéhydes* de cette famille peuvent être changés en acides-alcools de la famille précédente par fixation de H^2.

3e FAMILLE : $C^{2n}H^{2n-4}O^6$.

Acide gaïacique (?) . . . . $C^{12}H^8O^6$,
Acide lichenstéarique . . . . $C^{28}H^{24}O^6$.

4e FAMILLE : $C^{2n}H^{2n-6}O^6$.

Acide pyromucique (acide alcool ?) . . . . } $C^{10}H^4O^6$.
et acide pyroméconique . . . . }

5e FAMILLE : $C^{2n}H^{2n-8}O^6$ (SÉRIE AROMATIQUE).

Acides oxybenzoïque, paraoxybenzoïque (acides alcools) . . . . . } $C^{14}H^6O^6$.
et salicylique (acide phénol) . . . . }
Acides oxytoluïques (acides-alcools ; acides-phénols) . . . . } $C^{16}H^8O^6$.
et anisique (acide éther) . . . . }
Acide phlorétique et isomères . . . . $C^{18}H^{10}O^6$,
Acide oxycuminique et isomères . . . . $C^{20}H^{12}O^6$.

Outre les méthodes générales propres aux alcools diatomiques et déjà signalées, on peut former les acides de la présente famille par fixation directe d'acide carbonique sur les phénols :

$$C^{12}H^6O^2 + C^2O^4 = C^{14}H^6O^6.$$

Il suffit en effet de traiter par l'acide carbonique un mélange de phénol et de sodium.

On peut encore les former au moyen des acides monobasiques qui contiennent la même quantité de carbone : soit en transformant lesdits acides en acides chlorés, c'est-à-dire en éthers chlorhydriques par substitution (p. 429); soit par l'intermédiaire des dérivés nitrés. Par exemple, on change l'acide benzoïque, $C^{14}H^6O^4$, en acide nitré, $C^{14}H^5(AzO^4)O^4$; on transforme celui-ci en alcali, $C^{14}H^7AzO^4$, par hydrogénation ; puis on métamorphose l'alcali en acide oxybenzoïque, $C^{14}H^6O^6$.

6e FAMILLE : $C^{2n}H^{2n-10}O^6$.

Acide coumarique . . . . $C^{18}H^8O^6$.

§ 7. — 2e ordre des Acides à fonction complexe : Acides dérivés des alcools triatomiques.

Cet ordre embrasse :

1° Le sous-ordre des *acides monobasiques* à 8 équivalents d'oxygène. Ce sous-ordre comprend les subdivisions suivantes, d'après les fonctions :

Alcools diatomiques	$C^{2n}H^{2p}(H^2O^2)(H^2O^2)(O^4)$.
Aldéhydes diatomiques.	$C^{2n}H^{2p}(O^2)(O^2)(O^4)$,
Alcools aldéhydes.	$C^{2n}H^{2p}(H^2O^2)(O^2)(O^4)$,
Éthers.	$C^{2n}H^{2p}(C^2H^4O^2)(C^2H^4O^2)(O^4)$,
Éthers-alcools ; — Éthers-aldéhydes ; etc.	

On peut encore ranger ici les *éthers-acides*, formés par la combinaison régulière des acides bibasiques normaux et des alcools monoatomiques :

Acide éthyloxalique. . . . . $C^4H^4(C^4H^2O^8)$;

2° Le sous-ordre des *acides bibasiques* à 10 équivalents d'oxygène jouant le rôle de :

Alcools monoatomiques.	$C^{2n}H^{2p}(H^2O^2)(O^8)$,
Aldéhydes monoatomiques.	$C^{2n}H^{2p}(O^2)(O^8)$,
Éthers.	$C^{2n}H^{2p}(C^2H^4O^2)(O^8)$.
etc., etc.	

I. — Sous-ordre des acides monobasiques a 8 équivalents d'oxygène.

On les obtient : 1° par l'oxydation ménagée des alcools triatomiques :

$$C^6H^8O^6 + 2O^2 = C^6H^6O^8 + H^2O^2;$$

2° Par l'oxydation (indirecte) des acides à 6 équivalents d'oxygène : par exemple on forme un acide substitué chloré, que l'on décompose ensuite. L'acide salicylique, $C^{14}H^6O^6$, fournit ainsi $C^{14}H^5ClO^6$, transformable en acide oxysalicylique, $C^{14}H^6O^8$.

Nous nous bornerons à donner la liste des familles, sans entrer dans les subdivisons des fonctions complexes.

1re famille : $C^{2n}H^{2n}O^8$.

Acide glycérique (acide alcool). . . . . $C^6H^6O^8$.

2me famille : $C^{2n}H^{2n-2}O^8$.

Acide oxypyruvique.......................... $C^6H^4O^8$,

3e famille : $C^{2n}H^{2n-4}O^8$.

Acide lithofellique.......................... $C^{40}H^{36}O^8$.

4e famille : $C^{2n}H^{2n-6}O^8$.
5e famille : $C^{2n}H^{2n-8}O^8$.

Acide oxysalicylique et isomères.......................... $C^{14}H^6O^8$,
Acide vératrique.......................... $C^{18}H^{10}O^8$.

6e famille : $C^{2n}H^{2n-10}O^8$.

Acide choloïdique.......................... $C^{48}H^{38}O^8$,
Acide hyocholalique.......................... $C^{50}H^{40}O^8$.

7e famille : $C^{2n}H^{2n-14}O^8$.

Acide pipérique.......................... $C^{24}H^{10}O^8$.

II. — Sous-ordre des acides bibasiques a 10 équivalents d'oxygène.

On les obtient :
1° En oxydant les alcools triatomiques ;
2° En oxydant les acides bibasiques, $C^{2n}H^{2p}O^8$, par la voie des substitutions chlorées. Par exemple, l'acide succinique, $C^8H^6O^8$, est changé en acide bromé, $C^8H^5BrO^8$, et ce dernier en acide malique, $C^8H^6O^{10}$.

Les acides bibasiques alcools se changent aisément en acides bibasiques normaux, par perte de H^2O^2 :

$$C^8H^6O^{10} = C^8H^4O^8 + H^2O^2.$$

Ce sous-ordre comprend :
1re famille : $C^{2n}H^{2n-2}O^{10}$.

Acide tartronique (acide alcool).......................... $C^6H^4O^{10}$,
Acide malique (acide alcool).......................... $C^8H^6O^{10}$.

2e famille : $C^{2n}H^{2n-4}O^{10}$.

Acide mésoxalique.......................... $C^6H^2O^{10}$.

3e Famille : $C^{2n}H^{2n-6}O^{10}$.

Acide cholestérique . . . . $C^{16}H^{10}O^{10}$.

4e Famille : $C^{2n}H^{2n-8}O^{10}$.

Acide croconique . . . . $C^{10}H^{2}O^{10}$,
Acide coménique . . . . $C^{12}H^{4}O^{10}$,
Acide gallique (acide-phénol) . . . . $C^{14}H^{6}O^{10}$,
Acide cholalique . . . . $C^{48}H^{40}O^{10}$.

§ 8. — 3e ordre des Acides à fonction complexe : Acides dérivés des alcools tétratomiques.

Cet ordre comprend :

I. — LE SOUS-ORDRE DES ACIDES MONOBASIQUES A 10 ÉQUIVALENTS D'OXYGÈNE.

Ces acides jouent en même temps le rôle d'alcool triatomique, ou d'aldéhyde triatomique, ou d'alcool-aldéhyde, ou d'éther, etc.

On peut y ranger encore les éthers acides formés par un acide bibasique, qui renferme O^{10}, et par un alcool monoatomique ; ainsi que les éthers formés par un acide bibasique qui renferme O^{8}, et par un aloool diatomique.

Citons seulement :

L'acide érythrique (acide-alcool) . . . . $C^{8}H^{8}O^{10}$,
L'acide opianique (acide, éther, aldéhyde ?) . . . . $C^{20}H^{10}O^{10}$;

II. — LE SOUS-ORDRE DES ACIDES BIBASIQUES A 12 ÉQUIVALENTS D'OXYGÈNE.

Ces acides jouent en même temps le rôle d'alcool diatomique ou d'aldéhyde, etc.

On peut y ranger encore les éthers acides formés par un acide tribasique renfermant O^{12} et par un alcool monoatomique, etc.

Tels sont les corps suivants :

Acide tartrique (acide-alcool) . . . . $C^{8}H^{6}O^{12}$.

On le forme au moyen de l'acide malique bromé, $C^{8}H^{5}BrO^{10}$, ou de l'acide succinique bibromé, $C^{8}H^{4}Br^{2}O^{8}$.

Acide quinique . . . . $C^{14}H^{12}O^{12}$,
Acide hémipinique (acide-éther) . . . . $C^{20}H^{10}O^{12}$.

III. — LE SOUS-ORDRE DES ACIDES TRIBASIQUES A 14 ÉQUIVALENTS D'OXYGÈNE.

Ces acides jouent en même temps le rôle d'alcool monoatomique, ou d'aldéhyde, etc.

Acide citrique (acide-alcool). . . . . $C^{12}H^8O^{14}$,
Acide méconique. . . . . $C^{14}H^4O^{14}$.

Ces acides peuvent perdre H^2O^2, en fournissant des acides nouveaux de même basicité. L'acide citrique, $C^{12}H^8O^{14}$, fournit ainsi l'acide aconitique, $C^{12}H^6O^{12}$. Puis ils perdent C^2O^4, en produisant des acides bibasiques. Cette perte peut aussi précéder celle de l'eau, etc.

§ 9. — 4e ordre des Acides à fonction complexe : Acides dérivés des alcools pentatomiques.

POUR MÉMOIRE.

§ 10. — 5e ordre des Acides à fonction complexe : Acides dérivés des alcools hexatomiques.

Acides mucique et saccharique (bibasiques et tétralcools). . . . . . $C^{12}H^{10}O^{16}$,
Acide désoxalique (tribasique et dialcool?). . . . . $C^{10}H^6O^{16}$.

On voit comment la théorie des synthèses organiques arrive à une complication toujours croissante des combinaisons par la superposition graduelle des notions simples qui président à la formation méthodique des premiers composés. Cette complication n'existe pas seulement dans les substances artificielles, que nous produisons comme à plaisir dans nos laboratoires : mais elle se manifeste dans les principes naturels eux-mêmes, et par conséquent dans les réactions qui engendrent ces composés au sein des végétaux et des animaux. La chimie physiologique ne saurait être étudiée avec fruit sans la connaissance des vérités que nous exposons ici, quelque subtiles et quelque compliquées qu'elles puissent sembler au premier abord.

CHAPITRE DEUXIÈME

ACIDES MONOBASIQUES A FONCTION SIMPLE.

(1re CLASSE ET 1er ORDRE DES ACIDES.)

§ 1. — Généralités.

Ces acides renferment tous 4 équivalents d'oxygène ; nous en avons exposé plus haut la caractéristique et la classification (p. 417). Donnons maintenant l'histoire résumée des principaux corps de cette classe.

§ 2. — Acides gras : $C^{2n}H^{2n}O^4$. — Acide formique : $C^2H^2O^4$.

1. *Formation.* — C'est le plus simple de tous les acides organiques. On le forme synthétiquement :

1° Par l'union de l'oxyde de carbone avec les éléments de l'eau :

$$C^2O^2 + H^2O^2 = C^2H^2O^4,$$

c'est-à-dire en faisant absorber l'oxyde de carbone par une solution alcaline (p. 63) :

$$C^2O^2 + KHO^2 = C^2HKO^4;$$

2° Par l'oxydation indirecte du formène :

$$C^2H^4 + 3O^2 = C^2H^2O^4 + H^2O^2;$$

ce carbure peut être changé d'abord en formène trichloré, puis traité par la potasse alcoolique (p. 71) :

$$C^2H^4 + 3Cl^2 = C^2HCl^3 + 3HCl,$$
$$C^2HCl^3 + 4(KO, HO) = C^2HO^3, KO + 3KCl + 2H^2O^2;$$

3° Par l'oxydation régulière de l'alcool méthylique, $C^2H^4O^2$:

$$C^2H^4O^2 + 2O^2 = C^2H^2O^4 + H^2O^2;$$

4° En oxydant brusquement l'acétylène par l'acide chromique concentré, ou par le permanganate de potasse neutre (p. 37) :

$$C^4H^2 + 4O^2 = C^2H^2O^4 + C^2O^4;$$

5° En traitant l'acide cyanhydrique par l'acide chlorhydrique concentré :

$$C^2HAz + 2H^2O^2 + HCl = C^2H^2O^4 + AzH^3, HCl.$$

6° En général l'acide formique représente l'un des produits généraux et ultimes de l'oxydation des matières organiques dans les liqueurs acides.

2. *États naturels.* — Il est assez répandu dans la nature. On sait que les fourmis laissent une trace rouge sur le papier bleu de tournesol ; cette trace est due à l'acide formique qu'elles excrètent, surtout lorsqu'on les irrite. Les chenilles processionnaires et d'autres insectes irritent la peau par la piqûre de leurs poils; or ceux-ci laissent exsuder par leur pointe le même acide; les orties lui doivent aussi leurs propriétés irritantes.

Le corps humain lui-même contient de l'acide formique, dont on a pu constater la présence dans le sang, la sueur et divers liquides.

3. *Préparation.* — 1° Pour préparer l'acide formique, à l'origine, on versait sur les fourmis de l'eau bouillante : le produit distillé était saturé par un alcali, de façon à obtenir un sel, que l'on purifiait ensuite par cristallisation.

2° Un procédé plus simple consiste à oxyder de l'amidon (10 parties) ou du sucre délayé dans l'eau, sous l'influence du peroxyde de manganèse (37 parties) et de l'acide sulfurique (30 parties), étendu de 1 volume d'eau : la matière organique s'oxyde avec un grand boursouflement. On distille ; parmi les produits formés, se trouve en abondance de l'acide formique. En saturant la liqueur par du carbonate de plomb, on obtient, par évaporation et refroidissement, un formiate de plomb, que l'on purifie par cristallisation.

3° Mais de tous les procédés, le plus simple et le plus régulier est fondé sur la réaction que l'acide oxalique éprouve en présence de la glycérine. En effet cet acide se dédouble simplement en acide carbonique et en acide formique :

$$C^4H^2O^8 = C^2O^4 + C^2H^2O^4.$$

On introduit dans une cornue de deux litres 1 kilog. de glycérine sirupeuse, 1 kilog. d'acide oxalique et 100 à 200 grammes d'eau, et l'on chauffe pendant douze à quinze heures, la température ne dépassant pas 100°. On ajoute ensuite de l'eau dans la cornue et l'on continue ainsi la distillation, jusqu'à ce qu'on ait obtenu 7 ou 8 litres de liquide.

Pour obtenir l'acide monohydraté, on sature l'acide étendu et bouillant par le carbonate de plomb. On filtre la liqueur bouillante : le formiate de plomb se dépose par le refroidissement, parce qu'il est peu soluble à froid. On en retire l'acide en le décomposant par le gaz sulfhydrique sec, dans un tube de verre vert, un peu incliné et chauffé entre quelques charbons :

$$C^2HPbO^4 + HS = PbS + C^2H^2O^4.$$

4. *Propriétés.* — L'acide formique monohydraté est un liquide incolore, très-limpide, fumant à l'air, caustique et doué d'une odeur spéciale. Sa densité est égale à 1,223 à 0°. Il bout à 104°; il se solidifie vers 0° et cristallise; mais un peu d'eau lui enlève cette propriété. Il se mêle à l'eau en toute proportion.

C'est un acide énergique qui sature parfaitement les bases, et décompose les carbonates avec effervescence.

5. *Chaleur.* — Maintenu à 260°, dans un tube scellé, l'acide formique se dédouble peu à peu en oxyde de carbone et en eau :

$$C^2H^2O^4 = C^2O^2 + H^2O^2.$$

Vers la fin, la réaction change de nature et l'on obtient de l'acide carbonique et de l'hydrogène :

$$C^2H^2O^4 = C^2O^4 + H^2.$$

Cette même décomposition en eau et oxyde de carbone s'opère au-dessous de 100° sous l'influence de l'acide sulfurique : c'est même le meilleur moyen que l'on puisse employer pour obtenir de l'oxyde de carbone bien pur. Ladite propriété explique l'action de l'acide sulfurique sur l'acide oxalique, attendu que l'acide oxalique se décompose aussi en acides carbonique et formique.

6. *Réactions.*— Le chlore change l'acide formique en acides carbonique et chlorhydrique :

$$C^2H^2O^4 + Cl^2 = C^2O^4 + 2HCl.$$

Les corps oxydants convertissent aussi l'acide formique en eau et en acide carbonique :

$$C^2H^2O^4 + O^2 = C^2O^4 + H^2O^2.$$

Les alcalis caustiques le transforment partiellement en acide oxalique et en hydrogène :

$$2(C^2H^2O^4) = C^4H^2O^8 + H^2;$$

mais si l'action est plus profonde, l'acide oxalique lui-même se transforme en acide carbonique et en hydrogène.

L'acide formique et les formiates neutres réduisent à l'ébullition les nitrates d'argent et de mercure :

$$2(C^2HO^3, AgO) = C^2O^4 + Ag^2 + C^2H^2O^4;$$

ils ramènent le bichlorure de mercure à l'état de protochlorure.

7. *Dérivés.* — L'acide formique donne naissance :

1° A des sels neutres :

$$C^2HMO^4;$$

à quelques sels acides :

$$C^2HNaO^4,\ C^2H^2O^4;$$

enfin à divers sels basiques, surtout avec l'oxyde de plomb.

2° A des éthers :

$$C^4H^4(C^2H^2O^4);$$

nous avons signalé plus haut les principaux (p. 204, 220, 223) ;

3° A des amides :

Amide formique.	$C^2H^2O^4, AzH^3 - H^2O^2 = C^2H^3AzO^2,$
Nitrile (acide cyanhydrique). . .	$C^2H^2O^4, AzH^3 - 2H^2O^2 = C^2HAz.$

4° L'oxychlorure formique, C^2HClO^2, est inconnu; mais le trichlorure, C^2HCl^3, n'est autre que le formène trichloré (p. 71).

5° L'anhydride formique, $(C^2HO^3)^2$, ou $C^4H^2O^6$, est inconnu, ainsi que les composés qui devraient être obtenus par l'union d'un autre acide avec l'acide formique. Dans les réactions où ces composés devraient se produire, on obtient en général de l'oxyde de carbone, sans doute parce qu'on dépasse le but.

6° On ne connaît pas d'acide formique chloré, C^2HClO^4, à l'état de liberté; mais l'oxychlorure de carbone répond à la formule d'un oxychlorure formique chloré, $C^2Cl^2O^2$. Ce même composé, traité par les alcools, fournit des éthers formiques chlorés, $C^4H^4(C^2HClO^4)$.

8. *Formiates.* — Les formiates sont monobasiques; ils sont solubles dans l'eau, et insolubles dans l'alcool absolu; ils cristallisent facilement. Ils sont en général moins solubles que les acétates. Chauffés avec l'acide sulfurique, ils donnent un dégagement d'oxyde de carbone pur. Ils réduisent les sels d'argent et de mercure par l'ébullition, après les avoir d'abord précipités. Leur solution concentrée précipite l'acétate de plomb. On les prépare en saturant l'acide par les carbonates.

Le *formiate de soude* est très-soluble et déliquescent.

Le *formiate d'ammoniaque*, $C^2H^2O^4AzH^3$, est très-déliquescent. Il se décompose à 200° en donnant de l'eau et du formamide, puis de l'acide cyanhydrique :

$$C^2H^2O^4, AzH^3 = C^2AzH + 2H^2O^2.$$

Le *formiate de baryte*, C^2HO^3, BaO, cristallise en prismes rhombiques, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. On a vu que la distillation sèche de ce sel produit du formène (p. 63) :

$$4C^2HBaO^4 = C^2H^4 + C^2O^4 + 2(C^2O^4, Ba^2O^2).$$

Le *formiate de zinc*, C^2HO^3, $ZnO+H^2O^2$, s'obtient en dissolvant du zinc, de l'oxyde de zinc, ou du carbonate de zinc dans l'acide formique. Il est peu soluble dans l'eau froide; tandis que le formiate de cadmium avec lequel il est isomorphe est très-soluble.

Le *formiate de cuivre*, C^2HO^3, $CuO+2(H^2O^2)$, forme de gros cristaux rhomboïdaux obliques, d'un bleu clair, efflorescents; il est assez soluble dans l'eau froide, et un peu soluble dans l'alcool.

Le *formiate de plomb*, C^2HPbO^4, se présente sous la forme de belles aiguilles brillantes, rhombiques. Assez soluble à chaud, il exige environ 80 parties d'eau froide pour se dissoudre; il est moins soluble que l'acétate de plomb, car ce sel est précipité par l'acide formique, et la liqueur se prend en une masse feutrée, formée par une multitude de petites aiguilles. Bouilli avec l'oxyde de plomb, la solution du formiate neutre dépose un formiate tribasique, C^2HO^3, 3PbO.

§ 3. — Acide acétique : $C^4H^4O^4$.

1. L'acide acétique est de tous les acides organiques le plus important, non-seulement par ses applications pratiques, mais encore parce qu'on peut le prendre comme type dans l'étude des acides à 4 équivalents d'oxygène.

2. *Formation.* — Il se forme, 1° par l'oxydation régulière de l'alcool, $C^4H^6O^2$;

2° Par celle de l'aldéhyde, $C^4H^4O^2$;

3° Par l'oxydation de l'acétylène (p. 37) :

$$C^4H^2 + O^2 + H^2O^2 = C^4H^4O^4.$$

4° On l'obtient aussi au moyen du formène potassé et de l'acide carbonique :

$$C^2H^3K + C^2O^4 = C^4H^3KO^4,$$

5° Ou bien par la décomposition de l'éther méthylcyanhydrique :

$$C^2H^2(C^2HAz) + 2H^2O^2 = C^4H^4O^4 + AzH^3.$$

6° Enfin il prend naissance dans la réaction de l'hydrate de potasse en fusion sur les acides malique, tartrique, citrique, etc.;

7° Dans la réaction de l'acide nitrique sur les corps gras;

8° Dans la distillation sèche du sucre, de la gomme, du bois, etc.

9° Il existe en petite quantité dans les plantes et dans le sang, sous forme saline.

3. *Préparation.* — 1° En pratique, on s'appuie sur l'*oxydation de l'alcool* pour changer le vin (ou une liqueur alcoolique analogue) en vinaigre (V. p. 167) : l'oxydation de l'alcool du vin s'effectue aux dépens de l'air, sous l'influence de certains mycodermes qui se développent rapidement à la surface du liquide et qui déterminent la fixation de l'oxygène. L'opération marchant d'autant plus rapidement que la surface est plus considérable, on fait ordinairement couler le vin dans des tonneaux remplis en partie de copeaux de hêtre, maintenus à une température de 30 à 40° et traversés par un courant d'air.

Les mycodermes agissent ici sur l'alcool, soit à la façon du noir de platine, c'est-à-dire en accumulant à leur surface l'oxygène qui dans cet état de condensation, est doué de propriétés oxydantes plus énergiques; soit à la façon de l'essence de térébenthine, c'est-à-dire en sécrétant une matière organique particulière, qui jouirait de la propriété de fixer l'oxygène de l'air, pour le céder ensuite à l'alcool.

2° Dans le midi de la France, on abandonne dans le marc de raisin des plaques de cuivre, qui se transforment en acétate de cuivre. Par la distillation, ce sel donne de l'acide acétique fort ou *vinaigre radical des pharmaciens*; cette substance renferme un peu d'acétone et quelques autres produits empyreumatiques.

3° Mais le seul procédé industriel qui rivalise avec l'oxydation de

l'alcool est la *distillation du bois*. En effet, lorsqu'on distille du bois en vase clos, il se condense dans le récipient de l'eau chargée de matières goudronneuses, d'acide acétique, d'esprit de bois, d'éthers divers, d'acétone, etc. On rectifie ce mélange, on met de côté les portions les plus volatiles (esprit de bois, acétone, éthers, etc.).

Après les composés éthérés, il distille un liquide encore fort coloré, qui est l'*acide pyroligneux*. Il sert en cet état pour certaines industries, par exemple dans la conservation des bois, etc.

Pour en retirer l'acide acétique, on le sature par le carbonate de soude, et l'on obtient un *pyrolignite de soude*, encore noirâtre. On le chauffe; d'abord il fond dans son eau de cristallisation; mais bientôt l'eau s'évaporant, il redevient solide. En augmentant la température, on lui fait éprouver alors la fusion ignée : la plupart des matières étrangères se décomposent, tandis que le sel reste sans altération; cependant il ne faut pas dépasser 300°.

On reprend par l'eau, on filtre, et par cristallisation on obtient un sel presque pur. Si l'on veut l'avoir tout à fait pur, il faut le soumettre à une nouvelle fusion et à de nouvelles cristallisations.

Pour obtenir l'acide acétique monohydraté, autrement dit l'*acide acétique cristallisable*, on traite l'acétate de soude fondu par 2 équivalents d'acide sulfurique :

$$C^4H^3NaO^4 + S^2H^2O^8 = C^4H^4O^4 + S^2O^6, NaO, HO.$$

On voit que pour réaliser une réaction plus facile et plus complète, il est utile de doubler la proportion d'acide sulfurique indiquée par la théorie. Dans tous les cas on reçoit l'acide acétique qui distille dans un récipient refroidi, où il cristallise.

On peut encore le préparer en distillant le biacétate de soude, méthode qui est aujourd'hui usitée d'une manière plus générale dans l'industrie, comme plus économique.

4. *Propriétés*. — L'acide acétique est un liquide incolore, transparent, soluble dans l'eau en toute proportion.

Sa densité est 1,0635 à 15°.

Il se prend par le refroidissement en une masse cristalline, lamelleuse, qui fond à +17°. En ajoutant de l'eau avec précaution à l'acide acétique, on observe que le mélange diminue de volume, comme pour l'alcool (p. 160); le maximum de densité est 1,073; il a lieu quand on a mêlé 2 équivalents d'eau avec 1 équivalent d'acide. L'acide pur et l'acide à 55 p. 100 ont à peu près la même densité.

L'acide acétique bout à 118°.

5. *Réactions*. — *Chaleur*. — L'acide acétique résiste à la chaleur

jusque vers la température du rouge sombre. Au delà, il donne naissance au *formène* et à l'acide carbonique :

$$C^4H^4O^4 = C^2H^4 + C^2O^4;$$

à l'*acétone :*

$$2C^4H^4O^4 = C^6H^6O^2 + C^2O^4 + H^2O^2,$$

puis aux produits dérivés du formène, tels que l'acétylène (que l'on obtient mieux au moyen de l'étincelle électrique), la benzine, la naphtaline, etc.

Le formène se prépare plus nettement lorsqu'on opère par distillation sèche, c'est-à-dire en présence d'un excès d'alcali; quant à l'acétone, c'est en distillant simplement l'acétate de chaux pur qu'on le prépare.

Lorsqu'on distille très-lentement l'acétate alcalin mêlé de chaux sodée, on n'obtient guère que du formène; mais si on opère brusquement et en surchauffant le mélange, une portion sensible du formène se condense à l'état naissant pour former de l'éthylène, C^4H^4, du propylène surtout, C^6H^6, du butylène, C^8H^8, de l'amylène, $C^{10}H^{10}$ (p. 84), etc.

6. *Hydrogène.* — L'acide acétique chauffé avec l'acide iodhydrique vers 280° se change en *hydrure d'éthylène :*

$$C^4H^4O^4 + 3H^2 = C^4H^6 + 2H^2O^2.$$

L'acétate de chaux, distillé avec un formiate, produit de l'*aldéhyde*, $C^4H^4O^2$, en vertu d'une action réductrice :

$$C^4H^3CaO^4 + C^2HCaO^4 = C^4H^4O^2 + C^2O^4, Ca^2O^2.$$

Enfin, l'anhydride acétique et l'amalgame de sodium, développent de l'*alcool*, $C^4H^6O^2$.

Les trois composés $C^4H^4O^2$, $C^4H^6O^2$, C^4H^6, peuvent donc être obtenus par la transformation régulière de l'acide acétique, $C^4H^4O^4$.

7. *Oxygène.* — L'acide acétique résiste assez bien aux agents oxydants. Cependant cet acide, ou plutôt un acétate alcalin, traité par le permanganate de potasse à 100°, s'oxyde lentement avec formation d'*acide oxalique* :

$$C^4H^4O^4 + 3O^2 = C^4H^2O^8 + H^2O^2.$$

On peut changer l'acide acétique en *acide oxyacétique*, $C^4H^4O^6$, par voie indirecte, en formant d'abord l'acide chloracétique, $C^4H^3ClO^4$, que l'on décompose ensuite par les alcalis :

$$C^4H^3ClO^4 + H^2O^2 = C^4H^4O^6 + HCl.$$

8. *Electrolyse.*— L'électrolyse d'un acétate alcalin donne lieu à des produits remarquables. Le métal se rend au pôle négatif, où il décompose l'eau avec dégagement d'hydrogène ; tandis que l'acide anhydre et l'oxygène se rendent au pôle positif

$$C^4H^3MO^4 = M + \underbrace{C^4H^3O^3 + O};$$

là ils réagissent l'un sur l'autre, avec formation d'acide carbonique et d'*hydrure d'éthylène:*

$$(C^4H^3O^3)^2 + O^2 = (C^2O^4)^2 + (C^2H^3)^2,$$
$$(C^2H^3)^2 = C^4H^6.$$

9. *Dérivés* :

1°	Sels neutres.	$C^4H^3MO^4$.
	Sels acides..	$C^4H^3KO^4, C^4H^4O^4$,
	Sels basiques.	$C^4H^3PbO^4 + nPbO$,
2°	Éthers (p. 205).	$C^4H^4(C^4H^4O^4)$,
3°	Amide (voir plus loin).	$C^4H^4O^4$, $AzH^3 - H^2O^2 = C^4H^5AzO^2$,
	Nitrile.	$C^4H^4O^4$, $AzH^3 - 2H^2O^2 = C^4H^3Az$,
4°	Anhydride.	$(C^4H^3O^3)^2 = C^4H^2O^2(C^4H^4O^4) = C^8H^6O^6$;
5°	Dérivés acides ou acides doubles.	$C^4H^4O^4$ + Acide. — H^2O^2,
	Chlorure acide.	$C^4H^2O^2(HCl) = C^4H^3ClO^2$,
	Acide sulfacétique.	$C^4H^2O^2(H^2S^2) = C^4H^4S^2O^2$,
	Acétide benzoïque.	$C^4H^2O^2(C^{14}H^6O^4) = C^{18}H^8O^6$,
	Acétide hypochloreux.	$C^4H^2O^2(HClO^2) = C^4H^3ClO^4$,
6°	Acides substitués.	$C^4H^3ClO^4$; $C^4H^2Cl^2O^4$; $C^4HCl^3O^4$.

10. *Acétates.* — L'acide acétique est monobasique et les acétates neutres ont pour formule $C^4H^3MO^4$ ou $C^4H^3O^3,MO$.

Les acétates sont en général solubles dans l'eau, à l'exception de ceux d'argent et de protoxyde de mercure.

L'*acétate d'ammoniaque*, $C^4H^3(AzH^4)O^4$, est un sel blanc et déliquescent, dont la solution est connue sous le nom d'esprit de Mindérérus. Il dégage de l'ammoniaque par évaporation. Chauffé fortement, il se change en *acétamide*, qui distille vers 220° et cristallise dans le récipient.

L'*acétate de potasse*, $C^4H^3KO^4$, se rencontre dans la sève de plusieurs plantes. Chauffé, il fond bien au-dessous du rouge en une huile limpide, et se prend en se refroidissant en une masse cristalline, extrêmement déliquescente. C'est la *terre foliée* de tartre des anciens chimistes.

Ce sel se dissout dans la moitié de son poids d'eau vers 0° ; dans un huitième à l'ébullition. La liqueur saturée bout à 169°. L'acétate de potasse se dissout dans 3 parties d'alcool absolu froid.

Il forme avec l'acide acétique un biacétate : $C^4H^3KO^4,C^4H^4O^4$; lequel se décompose vers 200° en acide et sel neutre.

L'*acétate de soude* : $C^4H^3NaO^4 + 3H^2O^2$, s'obtient en gros prismes rhomboïdaux obliques par l'évaporation de sa dissolution aqueuse. Il est efflorescent; sa saveur est amère et piquante. Il fond au-dessous de 100° dans son eau de cristallisation.

Il se dissout dans 4 parties d'eau à 6°. La solution saturée à chaud bout à 124° et renferme 1/3 de son poids de sel. L'acétate de soude est préparé en grand dans la fabrication de l'acide acétique cristallisable. Avec un excès d'acide acétique, il donne un biacétate : $C^4H^3NaO^4,C^4H^4O^4$.

L'*acétate de chaux* se dissout à 15° dans 5 parties d'eau et dans 25 parties d'alcool ordinaire.

L'*acétate de baryte*, $C^4H^3BaO^4 + 3HO$, renferme 3 équivalents d'eau de cristallisation qu'il perd aisément. Il cristallise dans le système du prisme rectangulaire oblique, sous l'aspect de lamelles feuilletées. L'eau bouillante en dissout son propre poids.

L'*acétate d'alumine* s'obtient en traitant l'acétate de plomb par le sulfate d'alumine, à équivalents égaux. Ce sel est le mordant qu'on emploie d'habitude dans la fabrication des toiles peintes.

L'acétate neutre de cuivre (*verdet, cristaux de Vénus*) : $C^4H^3CuO^4 + HO$, s'obtient en dissolvant dans l'acide acétique le vert de gris ou sous acétate de cuivre. Le verdet est très-vénéneux. Il cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, d'un vert bleuâtre.

Il se dissout dans 5 parties d'eau bouillante et dans 13 parties d'alcool bouillant. Sa solution aqueuse et étendue se décompose quand on la fait bouillir; il se dégage de l'acide acétique, et il se précipite un acétate de cuivre tribasique.

Vert de gris : $C^4H^3CuO^4 + CuO + 3H^2O^2$. On le prépare en oxydant à l'air des plaques de cuivre mouillées de vinaigre, ou abandonnées au milieu du marc de raisin. Au contact de l'eau, ce sel se décompose en acétate neutre et acétate basique. Il renferme souvent du carbonate de cuivre.

Vert de Schweinfurt. C'est un sel double, formé d'acétate et d'arsénite : $C^4H^3CuO^4$, AsO^4Cu; il se prépare en dissolvant d'une part 4 parties d'acide arsénieux dans 50 parties d'eau tiède, et d'autre part 5 parties de verdet dans l'eau tiède. En mêlant les liqueurs, il se forme un précipité vert : on fait bouillir quelque temps, en ajoutant un peu d'acide acétique. Ce vert est employé dans la fabrication des papiers peints ; il est très-vénéneux.

L'acétate neutre de plomb, $C^4H^3PbO^4 + 3HO$, (*sel de Saturne* ou *sucre de Saturne*), se prépare en exposant à l'air un mélange d'acide acé-

tique et de plomb ; ou bien en faisant réagir la litharge sur l'acide acétique. Il cristallise en prismes rhomboïdaux obliques. Sa saveur, d'abord sucrée, devient bientôt astringente et métallique. Il est efflorescent, soluble dans 2 parties d'eau froide et dans 8 parties d'alcool ordinaire. Il est usité en teinture. L'ammoniaque en quantité ménagée ne précipite pas l'acétate de plomb neutre : il se forme un acétate plus basique et soluble. Mais si on verse l'ammoniaque en excès dans la liqueur, on a un précipité, qui est l'acétate de plomb sexbasique.

L'acétate tribasique de plomb, $C^4H^3O^3$, $3PbO+HO$, est employé pour précipiter les dissolutions gommeuses, albumineuses et extractives. On l'obtient en faisant digérer 7 parties de massicot avec 6 parties d'acétate neutre en dissolution.

L'*extrait de Saturne* se prépare en faisant digérer 1 partie de litharge dans 3,5 parties d'eau, contenant 2 parties d'acétate neutre de pomb. L'acide carbonique précipite du carbonate de plomb dans sa dissolution ; il fait passer l'acétate basique à l'état d'*acétate neutre*. Cette même dissolution est employée en médecine comme topique.

L'acétate d'argent, $C^4H^3AgO^4$, s'obtient en dissolvant le carbonate d'argent dans l'acide acétique. Très-peu soluble dans l'eau froide, ce sel est beaucoup plus soluble à chaud. Il est employé en photographie.

11. *Anhydride acétique* ou *acide acétique anhydre* $(C^4H^3O^3)^2$. Ce corps se prépare en faisant agir sur l'acétate de soude sec le chlorure acétique :

$$C^4H^3ClO^2 + C^4H^3NaO^4 = (C^4H^3O^3)^2 + NaCl.$$

On peut encore attaquer un acétate par le perchlorure ou l'oxychlorure de phosphore, employé en proportion convenable (3 parties d'acétate de soude sec pour 1 d'oxychlorure) ; réaction qui rentre dans la précédente ; car les chlorures de phosphore changent une moitié de l'acétate en chlorure acide, qui réagit sur l'autre moitié.

L'anhydride acétique est un liquide qui bout à 139°5. Sa densité est 1,097 à 0°. Versé dans l'eau, il tombe au fond sans s'y dissoudre d'abord. Mais il s'hydrate lentement et finit par disparaître, en se transformant en acide acétique ordinaire. La réaction est immédiate sous l'influence de la chaleur.

La vapeur de ce corps renferme sous le même volume deux fois autant de carbone que l'acide acétique monohydraté : raison qui nous a décidés à doubler sa formule : $(C^4H^3O^3)^2 = C^8H^6O^6$.

L'anhydride acétique, dissous dans l'éther, attaque le bioxyde de

baryum, en formant un *anhydride suroxygéné* : $(C^4H^3O^4)^2$, liquide épais, très-oxydant et explosif.

12. *Dérivés acides* ou *acides doubles.* — Voici les plus remarquables :

1° Le *chlorure acétique* dérive des acides chlorhydrique et acétique et il est apte à les régénérer :

$$C^4H^4O^4 + HCl - H^2O^2 = C^4H^3ClO^2.$$

La préparation de ce corps au moyen d'un acétate et du perchlorure de phosphore, ainsi que son histoire, ont déjà été signalées (p. 396).

2° L'*acide acétique sulfuré* ou *acide thiacétique*, $C^4H^4S^2O^2$, dérive des acides acétique et sulfhydrique :

$$C^4H^4O^4 + H^2S^2 - H^2O^2 = C^4H^4S^2O^2.$$

On l'obtient au moyen de l'acide acétique et du sulfure de phosphore. Il bout à 94°. Il forme des sels : $C^4H^3MS^2O^2$.

3° L'*acétide hypochloreux* ou *acétate de chlore*, $C^4H^3ClO^4$, s'obtient par la réaction de l'acide hypochloreux sur l'anhydride acétique à basse température :

$$(C^4H^3O^3)^2 + (ClO)^2 = 2(C^4H^3O^3,ClO) = 2C^4H^2O^2(HClO^2).$$

C'est un corps liquide, qui détone spontanément à 100°. Il s'unit directement avec l'éthylène, l'acétylène, etc., et donne lieu à diverses réactions intéressantes.

4° En traitant l'acide acétique par l'acide sulfurique anhydre, on obtient l'*acide acétosulfurique*, bibasique, $C^4H^4O^4S^2O^6$.

Ce corps cristallise ; il fond à 62° et se décompose vers 200°.

5° L'*acétide benzoïque*, $C^4H^2O^2(C^{14}H^6O^4)$, s'obtient en attaquant le benzoate de soude sec par le chlorure acétique : méthode qui s'applique également à la préparation de la plupart des composés analogues, formés par l'union de 2 acides organiques.

13. *Dérivés chlorés.* — 1° En faisant passer rapidement un courant de chlore dans l'acide acétique étendu d'eau et exposé au soleil, on obtient un corps nouveau, cristallisé, l'*acide acétique monochloré :* $C^4H^3ClO^4$, fusible à 62°, volatil à 187°, déliquescent et très-corrosif. C'est un acide monobasique, comme l'acide acétique.

Traité par la potasse à 120°, il donne du *glycollate de potasse :*

$$C^4H^3ClO^4 + 2KHO^2 = KCl + C^4H^3KO^6 + H^2O^2.$$

2° En continuant plus longtemps l'action du chlore, on obtient

l'*acide acétique bichloré*, $C^4H^2Cl^2O^4$, lequel se transforme en *acide oxyglycollique*, $C^4H^2O^6$, par l'action de la potasse.

3° Enfin, quand on épuise l'action du chlore, on forme l'*acide acétique trichloré*, $C^4HCl^3O^4$, corps cristallisable, fusible à 46°, bouillant vers 200°. Au contact de l'amalgame de sodium, il régénère l'acide acétique.

Cet acide en présence des alcalis, semblerait devoir donner naissance à un composé plus oxydé que l'acide oxyglycollique, c'est-à-dire à l'acide oxalique; mais il se dédouble en deux produits différents, savoir l'acide carbonique et le *chloroforme :*

$$C^4HCl^3O^4 + 2(KO,HO) = C^2HCl^3 + C^2O^4,K^2O^2 + H^2O^2.$$

§ 4. — **Acide propionique** : $C^6H^6O^4$.

1. On le prépare en faisant bouillir la potasse pendant quelques heures avec l'éther cyanhydrique brut, tel qu'on l'obtient en traitant à chaud l'éther iodhydrique par le cyanure de potassium dissous dans l'alcool (p. 193).

2. C'est un liquide huileux, doué d'une odeur de choux aigres. Sa densité à 0° est 1,016. Il bout à 142°. Il se mêle avec l'eau en toutes proportions; mais sa solution concentrée est précipitée par une addition de chlorure de calcium.

3. Son histoire chimique est calquée sur celle de l'acide acétique. Rappelons seulement que son dérivé bromé, $C^6H^5BrO^4$, traité par l'oxyde d'argent, se change en acide lactique, $C^6H^6O^6$.

§ 5. — **Acide butyrique** : $C^8H^8O^4$.

1. On le prépare par la fermentation du sucre. On prend 100 parties d'eau, 10 parties de sucre ou de glucose, 1 partie de fromage mou. On délaye le tout; on y incorpore 10 parties de craie en poudre, et on maintient la masse à une température comprise entre 30 et 40°, en agitant de temps en temps. Au bout de quelques jours la liqueur se prend en une masse blanche et confuse de lactate de chaux $C^6H^5CaO^6$, sel peu soluble. Puis elle se liquéfie de nouveau, avec dégagement d'hydrogène et d'acide carbonique, par suite de la transformation du lactate de chaux en butyrate.

Pour obtenir l'acide butyrique, on évapore la liqueur précédente;

le butyrate de chaux, sel moins soluble à chaud qu'à froid, finit par se précipiter; à mesure qu'il se dépose, on l'enlève avec une écumoire. En le traitant ensuite par de l'acide chlorhydrique concentré, on obtient une solution de chlorure de calcium, dans laquelle l'acide butyrique est peu soluble. Aussi vient-il surnager la liqueur, sous la forme d'une couche huileuse, que l'on décante; tandis que l'acide acétique produit en même temps demeure dissous. On distille cette couche, à deux ou trois reprises, en ayant soin de recueillir à la fin seulement le produit qui passe à 163°.

2. L'acide butyrique est un liquide huileux, incolore, doué d'une odeur désagréable et fétide. Sa densité vers 0° est 0,988. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, et bout à 163°.

L'acide iodhydrique à 280° le change en *hydrure de butylène*, C^8H^{10}.

Traité par l'acide nitrique ou le permanganate de potasse, il se transforme en *acide succinique*, $C^8H^6O^8$.

3. Le *butyrate de baryte*, $C^8H^7BaO^4$, se dissout dans le tiers de son poids d'eau vers 10° et dans 400 fois son poids d'alcool absolu.

4. Le *butyrate de chaux*, soluble dans 6 parties d'eau à 15°, est moins soluble à l'ébullition; il se précipite dans la liqueur bouillante. Distillé, il fournit le *butyrone*, $C^{14}H^{14}O^2$, qui bout à 144°, et divers acétones homologues.

§ 6. — Acide valérianique ou valérique : $C^{10}H^{10}O^4$.

1. Les valérianates ou valérates sont employés en médecine comme antispasmodiques, ce qui explique l'importance de l'acide valérianique.

1° On peut le préparer en oxydant l'alcool amylique $C^{10}H^{12}O^2$, par un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique; on obtient ainsi un mélange d'aldéhyde amylique, $C^{10}H^{10}O^2$, d'acide valérianique, $C^{10}H^{10}O^4$, et d'éther amylvalérique. On traite le tout par un alcali, qui s'empare de l'acide et décompose l'éther. On renouvelle l'oxydation de l'aldéhyde par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique, afin d'augmenter le rendement. Puis on décompose le valérate par un acide. L'acide valérique ainsi obtenu contient en général de l'acide butyrique.

2° Cet acide peut aussi être extrait de l'huile de marsouin. On saponifie cette huile et on décompose ensuite le savon formé par un acide. Puis on distille; l'acide valérianique se volatilise avec la vapeur d'eau.

Le procédé suivant est préférable : on saponifie l'huile de marsouin par la chaux et on traite par l'eau. Le valérate se dissout, à l'exclusion des autres savons de chaux; on concentre les eaux-mères, puis on y ajoute de l'acide chlorhydrique. L'acide se sépare en couche huileuse; on le décante. On le distille ensuite, en ne recueillant que ce qui passe vers 175°.

3° La racine de valériane donne aussi de l'acide valérianique. Pour l'obtenir, on traite 1 kilogramme de racine par 100 grammes d'acide sulfurique et 60 grammes de bichromate de potasse, le tout mélangé avec 5 litres d'eau.

On peut aussi se contenter de distiller la racine de valériane avec de l'eau aiguisée d'acide sulfurique. L'acide ainsi obtenu a une odeur plus aromatique que l'acide dérivé de l'alcool amylique.

2. L'acide valérianique est un liquide huileux, incolore, volatil, d'une odeur caractéristique, très-désagréable et persistante. Moins dense que l'eau (0,955 à 0°). Il bout à 175°. Peu soluble dans l'eau, il est très-soluble dans l'alcool et l'éther.

3. Les valérianates ont une odeur particulière, une saveur douce avec un arrière-goût sucré. Presque tous les acides en séparent l'acide valérianique. Les plus importants sont les valérianates d'ammoniaque, de zinc, de quinine et d'atropine.

§ 7. — **Acides gras proprement dits.**

1. Les acides gras proprement dits les plus importants sont :

1° L'*acide margarique* ou *palmitique*, $C^{32}H^{32}O^4$. Cet acide fond à 61°; il se trouve combiné dans la plupart des huiles végétales et des graisses animales.

2° L'*acide stéarique*, $C^{36}H^{36}O^4$; cet acide fond à 70°.

3° L'*acide oléique*, $C^{36}H^{34}O^4$; cet acide fond à 14°.

Ce dernier corps appartient à une série différente de celle où l'on range les premiers; mais il les accompagne toujours dans la nature.

On obtient ces divers acides en saponifiant les corps gras neutres, lesquels représentent les éthers glycériques des acides gras (p. 259).

2. *Préparation de l'acide stéarique.* — Dans l'industrie on prépare l'acide stéarique impur (lequel constitue la *bougie*), en saponifiant une graisse animale par la chaux éteinte. Après quelques heures d'ébullition, on décompose à chaud le savon calcaire par l'acide sulfurique étendu, ce qui fournit un mélange des divers acides gras. Ce mélange devient solide en se refroidissant. On le soumet alors à la

presse, pour en séparer une partie de l'acide oléique, liquide à la température ordinaire. On soumet, de nouveau, à une température un peu plus haute, la masse à la presse, afin d'enlever le reste de l'acide oléique.

On obtient ainsi de l'acide stéarique, suffisamment purifié d'acide oléique, mais retenant encore de l'acide margarique. Dans l'économie domestique ce corps est d'un emploi beaucoup plus avantageux pour l'éclairage que les corps gras neutres eux-mêmes, d'abord parce qu'il est moins fusible, et aussi parce qu'il ne contient pas de glycérine, et ne peut fournir en brûlant de l'acroléine, matière dont l'odeur est fort désagréable.

Pour obtenir l'acide stéarique bien pur, il faut le retirer du *bistéarate de potasse.* On prépare ce sel au moyen de l'acide stéarique et d'une quantité de potasse égale à la moitié de la quantité nécessaire pour former un sel neutre. On fait alors cristalliser ce sel dix ou douze fois dans l'alcool bouillant, jusqu'à ce que le point de fusion de l'acide qu'on en retire soit devenu égal à 70°; puis on décompose le bistéarate par un acide.

3. *Propriétés.* — L'acide stéarique se présente sous la forme de cristaux brillants et nacrés, excessivement minces. Il fond à 70°. Il donne des vapeurs vers 360°, mais en se décomposant. On le distille cependant dans le vide. Ce corps est complétement insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool bouillant, dont il se sépare presque entièrement par le refroidissement. Il est soluble dans 8 parties d'éther froid et dans 40 parties d'alcool absolu froid.

4. *Savons.* — Les savons sont des sels à acide gras et à bases alcalines : ce sont des *oléo-margaro-stéarates de potasse* ou *de soude.* Les savons à base de potasse ou de soude sont solubles; les savons formés par la chaux, les terres, les oxydes métalliques sont insolubles. Ceux de potasse sont très-mous.

Les savons alcalins sont insolubles dans les solutions salines concentrées. Aussi l'industrie les sépare-t-elle de l'eau en ajoutant à celle-ci du chlorure de sodium. La teinte verte que l'on remarque dans le savon ordinaire est due à la présence d'une trace de sulfure de fer. Les marbrures de certains savons sont un indice certain qu'ils ne renferment pas au delà de 30 p. 100 d'eau : car lorsque la pâte contient plus de 30 p. 100 d'eau, les sulfures métalliques qui constituent les marbrures se déposent facilement dans l'eau mère et ne peuvent plus s'incorporer avec la masse savonneuse que l'on sépare au moyen du sel marin.

5. *Stéarates.* — On connait deux stéarates de potasse, le stéarate neutre et le *bistéarate.* Le premier se prépare en traitant l'acide stéa-

rique par le quart de son poids de potasse; on obtient des grumeaux que l'on exprime. On fait ensuite cristalliser la matière plusieurs fois dans l'alcool bouillant; par le refroidissement, il se sépare des lamelles brillantes de stéarate de potasse, $C^{36}H^{35}KO^4$.

Ce sel dissous dans une grande quantité d'eau, se décompose et donne un dépôt de petites paillettes, brillantes et nacrées, qui sont du bistéarate de potasse, $C^{36}H^{35}KO^4$, $C^{36}H^{36}O^4$.

Les stéarates insolubles peuvent être préparés par double décomposition en partant du stéarate neutre de potasse. L'emplâtre est constitué essentiellement par un savon de plomb. On le prépare en traitant directement les graisses par la litharge.

6. L'*acide margarique* s'obtient en saponifiant la graisse humaine ou l'huile de palme par un alcali, puis en faisant recristalliser dans l'alcool le sel alcalin, ou bien encore l'acide que l'on en retire. Il jouit de propriétés entièrement analogues à l'acide stéarique, si ce n'est qu'il fond à 61°.

7. L'*acide oléique* est liquide; on le retire des huiles végétales, en précipitant le savon dissous dans l'eau par le chlorure de baryum; ce qui fournit un mélange de stéarate, margarate, oléate de baryte. Ce mélange, traité par l'alcool bouillant, lui cède de l'oléate de baryte, qui se dépose par le refroidissement. On le fait recristalliser dans l'alcool; puis on le décompose par l'acide tartrique dissout dans l'eau tiède, en opérant dans une atmosphère d'acide carbonique ou d'hydrogène.

L'acide oléique fond à 14°. Il absorbe facilement l'oxygène de l'air. Sous l'influence de l'acide nitreux, il se transforme rapidement en un acide isomérique solide, l'acide *élaïdique*, lequel fond à 44°.

L'acide oléique, chauffé avec de l'hydrate de potasse en fusion, se change en acides *margarique* et *acétique* :

$$C^{36}H^{34}O^4 + 2KHO^2 = C^{32}H^{31}KO^4 + C^4H^3KO^4 + H^2.$$

§ 8. — Acides : $C^{2n}H^{2n-2}O^4$.

1. L'*acide acrylique*, $C^6H^4O^4$, s'obtient en traitant l'acroléine (aldéhyde allylique) par l'oxyde d'argent. On fait cristalliser dans l'eau le sel d'argent et on le décompose par l'hydrogène sulfuré.

L'acide acrylique, traité par l'amalgame de sodium, se change en *acide propionique*, $C^6H^6O^4$.

2. L'*acide crotonique*, $C^8H^6O^4$, s'obtient en saponifiant l'huile de croton tiglium, qui en renferme une petite quantité.

L'oxydation de l'aldéhyde crotonique, $C^8H^6O^2$, dérivé lui-même de l'aldéhyde ordinaire (p. 399), engendre aussi de l'acide crotonique.

3. L'*acide angélique*, $C^{10}H^8O^4$, est contenu dans la racine d'angélique (angelica archangelica). Il cristallise en longues aiguilles, fusibles à 45°; il bout à 191°. La potasse fondante le change en acides *acétique* et *propionique* :

$$C^{10}H^8O^4 + 2KHO^2 = C^4H^3KO^4 + C^6H^5KO^4 + H^2.$$

4. L'*acide oléique*, $C^{36}H^{34}O^4$, a été décrit plus haut.

§ 9. — Acides : $C^{2n}H^{2n-4}O^4$.

L'*acide linoléique*, $C^{32}H^{28}O^4$, s'extrait de l'huile de lin en suivant la même marche que pour l'acide oléique (p. 455). Il est liquide, d'une densité égale à 0,921 à 14°. Il est très-oxydable au contact de l'air. Les huiles siccatives lui doivent une partie de leurs propriétés.

§ 10. — Acide benzoïque : $C^{14}H^6O^4$.

1. L'acide benzoïque appartient à la série des acides aromatiques $C^{2n}H^{2n-6}O^4$. De tous ces acides c'est le plus important.

On peut l'obtenir par l'oxydation de l'alcool benzylique, $C^{14}H^8O^2$, par celle de l'essence d'amandes amères, $C^{14}H^6O^2$, ou par celle du toluène $C^{14}H^8$ (p. 105), etc. En pratique on l'a extrait jusqu'ici soit du benjoin, soit de l'urine des herbivores.

2. *Préparation:* — 1° L'acide benzoïque peut s'extraire du benjoin par plusieurs méthodes : la plus simple de toutes consiste à placer dans un camion de terre verni du benjoin concassé, à le recouvrir d'une feuille de papier à filtrer, collé sur les bords du vase, et à surmonter le tout d'un cône en carton, également collé. On chauffe très-doucement le camion : l'acide benzoïque, dépouillé de sa matière empyreumatique, qui est arrêtée par le papier, vient cristalliser sur les parois du cône. Cette méthode ne le donne qu'imparfaitement pur, ce qu'indique l'odeur agréable qui s'en exhale et qui ne lui appartient pas en propre; d'ailleurs on en perd une grande quantité.

2° Voici une deuxième méthode, qui le fournit en quantité bien plus considérable : on fait une pâte liquide de benjoin et de carbonate de soude dissous, et l'on chauffe plusieurs heures, en ayant soin d'agiter la masse. On reprend par l'eau, pour dissoudre le ben-

zoate de soude formé, et l'on traite la liqueur par l'acide sulfurique. L'acide se précipite, mêlé avec des résines : on le fait recristalliser dans l'alcool.

3° Quand on veut obtenir l'acide benzoïque en grande quantité, on le retire de préférence de l'urine des herbivores. Cette urine contient en effet un acide particulier, l'*acide hippurique*, qui, en se décomposant sous l'influence des ferments développés dans l'urine, donne l'acide benzoïque. Ce dédoublement s'explique facilement, l'acide hippurique n'étant autre chose que l'acide glycollammibenzoïque :

$$C^{18}H^9AzO^6 = C^{14}H^6O^4 + C^4H^5AzO^4 - H^2O^2.$$

4° Dans ces dernières années on a livré à l'industrie des quantités considérables d'acide benzoïque, obtenu par l'oxydation du toluène; ou plus exactement, comme produit secondaire, dans la préparation du nitroluène et des nitrobenzines commerciales. Mais cet acide renferme souvent des acides nitrobenzoïques ou chlorobenzoïques, qu'il n'est pas facile d'en séparer.

3. *Propriétés.* — L'acide benzoïque est solide : il cristallise en aiguilles soyeuses, ou en lamelles brillantes. Il fond à 121° et bout à 249°. Il se sublime, avant d'entrer en ébullition. Peu soluble dans l'eau froide (200 parties à 19°), il est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Introduit dans l'économie, il se transforme en acide hippurique, que l'on retrouve dans les urines.

4. L'amalgame de sodium et l'eau le transforment partiellement en *aldéhyde*, $C^{14}H^6O^2$. L'acide iodhydrique en quantité ménagée forme à 280°, du *toluène*, $C^{14}H^8$; en excès, il produit de l'*hydrure d'heptylène*, $C^{14}H^{16}$.

5. Les *benzoates* sont des sels parfaitement définis, qui cristallisent facilement : la plupart sont solubles dans l'eau.

6. Les dérivés de cet acide sont analogues à ceux de l'acide acétique : il existe un *acide benzoïque anhydre* $(C^{14}H^5O^3)^2$; un *benzamide*, $C^{14}H^7AzO^2$, un *nitrile benzoïque*, $C^{14}H^5Az$, des *éthers benzoïques*, etc.

L'*acide nitrique* fournit l'*acide nitro-benzoïque*, $C^{14}H^5(AzO^4)O^4$; l'*acide binitro-benzoïque*, $C^{14}H^4(AzO^4)^2O^4$, s'obtient par l'action combinée d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique.

Le chlore produit plusieurs *acides benzoïques chlorés*, etc.

Les benzoates alcalins, chauffés avec un alcali, se dédoublent en carbonate et en benzine :

$$C^{14}H^5KO^4 + KO,HO = C^2O^4,K^2O^2 + C^{12}H^6;$$

de même que les acétates se dédoublent en carbonate et formène.

Bref, les dérivés benzoïques répondent terme pour terme aux dérivés acétiques.

§ 11. — **Acide cinnamique** : $C^{18}H^8O^4$.

1. Cet acide peut être formé par l'oxydation de son aldéhyde (essence de cannelle); ou par la réaction du chlorure acétique sur l'aldéhyde benzoïque (p. 397).

Il préexiste dans le styrax liquide, dans les baumes de Tolu et du Pérou. La styracine est l'éther cinnamique de l'alcool cinnamylique.

2. On prépare l'acide cinnamique en faisant bouillir le styrax liquide avec une solution alcaline : on précipite la liqueur aqueuse par un acide et on fait recristalliser le produit dans l'eau pure.

3. L'acide cinnamique cristallise dans le système du prisme rhomboïdal oblique. Il fond à 129°. Il bout vers 290°.

4. Les agents oxydants, par leur action ménagée, développent de l'aldéhyde benzoïque, puis de l'acide benzoïque.

Distillé avec la chaux, l'acide cinnamique produit du styrolène, $C^{16}H^8$:

$$C^{18}H^8O^4 = C^{16}H^8 + C^2O^4.$$

CHAPITRE TROISIÈME

ACIDES POLYBASIQUES ET ACIDES A FONCTION COMPLEXE.

§ 1. — Acides polybasiques à fonction simple.

La théorie de ces acides a été exposée à la p. 422. Nous allons résumer l'histoire des plus importants, tels que l'acide oxalique, l'acide succinique, les acides sébacique, subérique, fumarique, phtalique et aconitique.

§ 2. — Acide oxalique : $C^4H^2O^8$.

1. *Formation par synthèse.*— Cet acide est le plus simple parmi les acides bibasiques. Il se forme par synthèse :

1° En traitant le carbone (charbon de bois purifié) par l'acide chromique :

$$2C^2 + 3O^2 + H^2O^2 = C^4H^2O^8.$$

2° En traitant l'acétylène par le permanganate de potasse (p. 36) :

$$C^4H^2 + 4O^2 = C^4H^2O^8,$$

ou bien l'éthylène par le même agent :

$$C^4H^4 + 5O^2 = C^4H^2O^8 + H^2O^2.$$

3° En oxydant l'hydrure d'éthylène par voie indirecte :

$$C^4H^6 + 6O^2 = C^4H^2O^8 + 2H^2O^2,$$

c'est-à-dire en formant un dérivé chloré, C^4Cl^6, que l'on traite par la potasse alcoolique à 100°, ou par la potasse aqueuse vers 200° :

$$C^4Cl^6 + 8(KO, HO) = C^4O^6, 2KO + 6KCl + 4H^2O^2.$$

4° En oxydant le glycol :

$$C^4H^6O^4 + 2O^4 = C^4H^2O^8 + 2H^2O^2,$$

ou le glyoxal :

$$C^4H^2O^4 + O^4 = C^4H^2O^8,$$

ou bien l'alcool ordinaire :

$$C^4H^6O^2 + 5O^2 = C^4H^2O^8 + 2H^2O^2,$$

ou bien encore l'acide acétique :

$$C^4H^4O^4 + 5O^2 = C^4H^2O^8 + H^2O^2.$$

5° En traitant le cyanogène par l'acide chlorhydrique et l'eau :

$$C^4Az^2 + 4H^2O^2 + 2HCl = C^4H^2O^8 + 2(AzH^3,HCl).$$

6° En faisant réagir le sodium sur l'acide carbonique, avec ménagement :

$$2C^2O^4 + Na^2 = C^4Na^2O^8.$$

Toutefois l'acide oxalique ainsi formé ne semble pas le produit initial de la réaction.

7° En traitant l'acide formique par l'hydrate de potasse en fusion :

$$2C^2H^2O^4 = C^4H^2O^8 + H^2.$$

2. *Formation par analyse.* — L'acide oxalique se produit en général par analyse, toutes les fois que l'on oxyde une matière organique par l'acide nitrique, ou par le permanganate de potasse employé en présence d'un excès d'alcali. Il se produit aussi, toutes les fois que l'on chauffe modérément un composé organique suffisamment oxygéné avec l'hydrate de potasse.

3. *États naturels.* — Cet acide se rencontre fréquemment dans le règne végétal : ainsi les feuilles et les tiges de la surelle et de la grande oseille contiennent de l'oxalate acide de potasse; les chénopodées, les amarantes contiennent de l'oxalate de soude; les racines de rhubarbe et de curcuma, de gentiane, de valériane et de patience, les écorces de cannelle et de quinquina, de frêne et de chêne, les vésicules de pois chiche, le bois de campêche et une foule d'autres plantes renferment de l'acide oxalique ou des oxalates.

L'oxalate acide de potasse se rencontre dans les champignons, ainsi que les oxalates de fer et de magnésie. Certains lichens sont

constitués presque entièrement par de l'oxalate de chaux. Le même sel forme certains calculs vésicaux, dits calculs muraux. Enfin un minéral, la humboldite, est un oxalate de fer.

4. *Préparation.* — Pour obtenir pratiquement l'acide oxalique, on emploie trois procédés :

1° Le premier et le plus ancien consiste à le retirer directement de certains végétaux qui le contiennent à l'état salin, par exemple des plantes du genre *rumex* ou du genre *oxalis*. On exprime ces plantes, on clarifie le suc obtenu et on le précipite par l'acétate de plomb; on décompose ensuite l'oxalate de plomb par une quantité convenable d'acide sulfurique.

2° Jusqu'à ces derniers temps, on préférait oxyder les sucres ou l'amidon par l'acide nitrique.

A cet effet, on prend 825 grammes d'acide nitrique, pesant 1,38, pour attaquer 100 grammes de sucre, dans une cornue. On chauffe modérément; l'attaque, une fois commencée, se continue d'elle-même. On évapore ensuite la solution au bain-marie jusqu'au 1/6 de son volume, et on fait cristalliser. Après avoir décanté la liqueur pour isoler l'acide oxalique formé, on l'évapore au bain-marie de nouveau pour chasser l'acide nitrique restant; on reprend par l'eau ce résidu et on le fait recristalliser. On a ainsi une nouvelle quantité d'acide oxalique; on obtient en tout 60 grammes d'acide oxalique.

3° Depuis quelques années, on a préféré un nouveau procédé, fondé sur l'oxydation des ligneux ou de l'amidon par l'hydrate de potasse ou de soude en fusion.

L'acide préparé soit par l'acide nitrique, soit par les alcalis est suffisamment pur pour les besoins de l'industrie; il retient cependant, en général, une petite quantité de matières étrangères, principalement d'alcali (sous forme saline), dont il est indispensable de le débarrasser quand on veut l'employer pour le dosage des alcalis dans l'analyse. Le procédé de purification le plus simple consiste à le sublimer avec précaution dans une grande cornue. Une partie se décompose en produits gazeux, à la faveur desquels le reste se volatilise. Il ne reste plus qu'à faire recristalliser le produit sublimé, afin de le débarrasser d'un peu d'acide formique qu'il peut contenir.

5. *Propriétés.* — C'est un corps solide, cristallisant bien, surtout dans de l'eau aiguisée d'acide nitrique. Il contient 4 équivalents d'eau de cristallisation. A 100°, sa formule est $C^4H^2O^8$.

Sa densité à 4° est 1,64; à 0° il se dissout dans 27 parties d'eau; à 20° dans 10 parties; à 100° il fond dans son eau de cristallisation. Il est soluble dans l'alcool.

L'acide oxalique décompose les carbonates. Il est vénéneux à la dose de 0gr5.

Il précipite les sels calcaires en solution étendue et même le sulfate de chaux, en formant un sel insoluble dans l'acide acétique, mais soluble dans l'acide chlorhydrique : ce sont là des propriétés spécifiques.

6. *Réactions. — Chaleur.* — Soumis à l'action de la chaleur, l'acide oxalique commence à se décomposer un peu au-dessus de 100°. Vers 188°, la décomposition s'effectue à une température à peu près fixe, avec production d'eau, d'acide carbonique, d'oxyde de carbone et d'acide formique; une partie de l'acide se sublime sans altération.

Chauffé avec l'acide sulfurique, il produit de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone:

$$C^4H^2O^8 = C^2O^4 + C^2O^2 + H^2O^2;$$

Chauffé avec la glycérine, il produit de l'acide carbonique et de l'acide formique :

$$C^4H^2O^8 = C^2O^4 + C^2H^2O^4.$$

7. *Oxygène.* — Il s'oxyde sous l'influence des oxydants (acide nitrique, hydrate de potasse), et passe à l'état d'acide carbonique :

$$C^4H^2O^8 + O^2 = 2C^2O^4 + H^2O^2.$$

Il décompose les sels d'or et ramène l'or à l'état métallique.

8. *Dérivés.* — L'acide oxalique est bibasique et donne par conséquent naissance :

1° A 2 séries d'oxalates;

1re série.	$C^4O^6,2MO$ et $C^4O^6.MO,M'O$,
2e série.	C^4O^6,MO,HO.

2° A 2 séries d'éthers (p. 187 et 207) correspondantes ;

3° A 2 séries d'amides (v. plus loin), les uns neutres,

Oxamide..	$C^4H^2O^8 + 2AzH^3 - 2H^2O^2 = C^4H^4Az^2O^4$,
Nitrile (cyanogène).	$C^4H^2O^8 + 2AzH^3 - 4H^2O^2 = C^4Az^2$;

Les autres acides;

Acide oxamique.	$C^4H^2O^8,AzH^3 - H^2O^2 = C^4H^3AzO^6$.

9. *Sels.* — Les oxalates alcalins et quelques oxalates doubles sont seuls solubles dans l'eau.

L'oxalate d'ammoniaque : $C^4H^2O^8,2AzH^3+H^2O^2$, cristallise en longs prismes rhomboïdaux droits; il se dissout dans 19 parties d'eau à 20°, et dans 2 parties à 100°.

L'oxalate neutre de potasse, $C^4H^2O^8+H^2O^2$, s'obtient en saturant le bioxalate par le carbonate de potasse. Il cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, solubles dans 2,2 parties d'eau à 10°.

L'oxalate acide de potasse : $C^4HKO^8+H^2O^2$, est très-peu soluble (dans 40 parties d'eau froide), si bien qu'une solution concentrée d'oxalate neutre de potasse, traitée par un acide, donne un précipité.

Il existe un sel encore plus acide, c'est le *quadroxalate*, C^4HKO^8, $C^4H^2O^8+4H^2O^2$. Le sel d'oseille du commerce est un mélange de bioxalate et de quadroxalate.

On ne connaît pas d'oxalates acides métalliques.

L'oxalate d'argent, $C^4Ag^2O^8$, s'obtient par double décomposition. Ce sel sec, chauffé à 100°, se décompose lentement. A 120°, il détone brusquement, en formant de l'acide carbonique et de l'argent :

$$C^4Ag^2O^8 = 2C^2O^4 + Ag^2.$$

§ 3. — Acide succinique : $C^8H^6O^8$.

L'acide succinique se forme :

1° En traitant par la potasse l'éther glycoldicyanhydrique :

$$C^4H^2(C^2HAz)(C^2HAz) + 4H^2O^2 = C^8H^6O^8 + 2AzH^3;$$

2° En oxydant l'acide butyrique :

$$C^8H^8O^4 + 3O^2 = C^8H^6O^8 + H^2O^2;$$

3° En réduisant par l'acide iodhydrique l'acide malique :

$$C^8H^6O^{10} + H^2 = C^8H^6O^8 + H^2O^2,$$

et l'acide tartrique :

$$C^8H^6O^{12} + 2H^2 = C^8H^6O^8 + 2H^2O^2;$$

4° Par l'oxydation des corps gras complexes, au moyen de l'alcool nitrique;

5° Dans la fermentation du malate de chaux et dans la fermentation alcoolique du sucre (en petite quantité);

6° Dans la distillation du succin.

7° Il existe dans la térébenthine, l'absinthe et la laitue vireuse;

dans le liquide des hydrocèles et divers autres liquides animaux ; dans certains lignites, etc.

2. *Préparation.* — On le prépare par la distillation sèche du succin ; il cristallise dans le récipient. On le comprime, on le fait bouillir avec un peu d'acide nitrique, puis recristalliser.

3. *Propriétés.* — L'acide succinique forme des cristaux rhombiques, incolores, inaltérables à l'air. Sa densité est 1,552. Il fond à 180°. Il bout vers 235° et se décompose en eau et acide anhydre, $C^8H^4O^6$. Il se dissout dans 5 parties d'eau froide. Il est fort soluble dans l'alcool et assez soluble dans l'éther.

4. *Réactions.* — *Hydrogène.* — L'acide succinique, traité par l'acide iodhydrique à 280°, se change en *acide butyrique :*

$$C^8H^6O^8 + 3H^2 = C^8H^8O^4 + 2H^2O^2.$$

Un excès de réactif le transforme en *hydrure de butylène :*

$$C^8H^6O^8 + 6H^2 = C^8H^{10} + 4H^2O^2.$$

5. *Oxygène.* — L'acide succinique résiste fort aux agents oxydants. Cependant par l'intermédiaire de l'acide succinique brômé et de l'oxyde d'argent, on obtient l'*acide malique*, $C^8H^6O^{10}$; avec l'acide bibrômé, l'*acide tartrique*, $C^8H^6O^{12}$.

L'électrolyse du succinate de potasse fournit de l'*éthylène* (V. p. 39) :

$$C^8H^6O^8 = H^2 + [2C^2O^4 + C^4H^4].$$

6. *Les succinates neutres de potasse*, $C^8H^4K^2O^8$, et *d'ammoniaque* sont de beaux sels cristallisés, fort solubles. Les succinates de chaux et de baryte sont assez solubles dans l'eau ; mais l'alcool les précipite.

Le succinate de peroxyde de fer est un sel brun jaunâtre, insoluble, qui se précipite par la réaction d'un succinate neutre sur le perchlorure de fer neutre. Le moindre excès d'acide le redissout.

Les succinates de plomb et d'argent sont insolubles dans des liqueurs neutres.

7. *Dérivés :*

Acide anhydre.	$C^8H^4O^6$,
Chlorure acide.	$C^8H^4Cl^2O^4$,
Sels.	$C^8H^4M^2O^8$ et $C^8H^5MO^8$,
Éthers.	$\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\}(C^8H^6O^8)$ et $C^4H^4(C^8H^6O^8)$,
Amides.	
Acides chlorés et bromés.	$C^8H^5BrO^8$ et $C^8H^4Br^2O^8$.

§ 4. — Acide fumarique : $C^8H^4O^8$.

1. Cet acide prend naissance dans la distillation sèche de l'acide malique :

$$C^8H^6O^{10} = C^8H^4O^8 + H^2O^2.$$

On peut aussi l'extraire de fumeterre (*fumaria officinalis*), du lichen d'Islande, ou des champignons.

2. Pour le préparer, on chauffe l'acide malique à 150° dans un bain d'huile, jusqu'à ce qu'il ne donne plus de vapeurs : il reste dans la cornue de l'acide fumarique, tandis qu'il distille de l'eau et un acide isomère, l'*acide maléique*, mêlé avec son *anhydride*, $C^8H^2O^6$.

3. On fait recristalliser dans l'eau bouillante l'acide fumarique. Il se présente sous la forme de petits prismes ou d'écailles, qui exigent 200 parties d'eau froide pour se dissoudre.

4. Chauffé, il fond, puis se décompose vers 200° en eau et *acide maléique anhydre*, qui se sublime.

5. L'électrolyse d'un fumarate alcalin fournit de l'acétylène :

$$C^8H^2K^2O^8 = K^2 + (2C^2O^4 + C^4H^2).$$

6. L'*acide maléique*, $C^8H^4O^8$, s'obtient en concentrant la liqueur distillée dans la préparation précédente. Il cristallise en primes rhomboïdaux obliques, très-solubles dans l'eau et dans l'alcool. Il fond à 130° et bout vers 160°, en se décomposant en eau et anhydride.

L'acide maléique maintenu longtemps en fusion se change en acide fumarique.

7. Ces deux acides sont des *composés incomplets*, aptes à fixer H^2, HBr, Br^2, etc... Traités par l'hydrogène naissant (amalgame de sodium), ils se transforment en *acide succinique*, $C^8H^6O^8$:

$$C^8H^4O^8 + H^2 = C^8H^6O^8.$$

Traités par le brome, ils fournissent deux *acides succiniques bibromés, isomères*, $C^8H^4Br^2O^8$.

Enfin l'acide fumarique fixe directement l'acide bromhydrique, en fournissant l'*acide succinique monobromé*, $C^8H^5BrO^8$.

§ 5. — Acide pyrotartrique : $C^{10}H^8O^8$.

1. Cet acide se forme au moyen du propylglycol dicyanhydrique :

$$C^6H^4(C^2HAz)(C^2HAz) + 4H^2O^2 = C^{10}H^8O^8 + 2AzH^3.$$

On le produit aussi en traitant par l'hydrogène naissant les acides *itaconique*, *citraconique* et *mésaconique*, acides isomères représentés par la formule $C^{10}H^6O^8$, tous bibasiques et cristallisables ; ce sont des dérivés pyrogénés de l'acide citrique. Leur métamorphose en acide pyrotartrique répond à l'équation suivante :

$$C^{10}H^6O^8 + H^2 = C^{10}H^8O^8.$$

2. L'acide pyrotartrique se prépare en distillant très-lentement l'acide tartrique, mêlé avec son poids de pierre ponce :

$$2C^8H^6O^{12} = C^{10}H^8O^8 + 5C^2O^4 + 2H^2O^2.$$

On reprend le produit brut par l'eau bouillante, on filtre et l'on fait cristalliser.

§ 6. — Acide sébacique : $C^{20}H^{18}O^8$.

1. Cet acide se prépare en traitant l'huile de ricin par la potasse fondante (préparation de l'alcool caprylique, p. 224). La masse restée dans l'alambic est sursaturée par l'acide sulfurique étendu, ce qui sépare l'acide sébacique brut. On le fait recristalliser dans l'eau bouillante.

2. L'acide sébacique se présente en aiguilles ou en lamelles blanches, grasses, feutrées. Il fond à 127° et se sublime en partie sans altération.

§ 7. — Acide camphorique : $C^{20}H^{16}O^8$.

1. Cet acide se prépare en faisant bouillir le camphre dans une cornue avec 8 à 10 parties d'acide nitrique. On cohobe, jusqu'à dissolution totale, et l'on fait cristalliser par évaporation. On dissout alors l'acide camphorique dans le carbonate de chaux et on le reprécipite par l'acide nitrique dans la solution préalablement concentrée.

2. L'acide camphorique est constitué par de petits prismes rhomboïdaux, fusibles à 62°5, peu solubles dans l'eau froide, mais assez solubles dans l'alcool et l'éther.

3. A une haute température, il se sublime en se décomposant en anhydride, $C^{20}H^{14}O^{6}$.

4. L'acide camphorique, chauffé avec l'acide iodhydrique à 280°, fournit de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique et de l'*hydrure d'octylène*, $C^{16}H^{18}$.

$$C^{20}H^{16}O^{8} + 2H^{2} = C^{2}O^{4} + C^{2}O^{2} + C^{16}H^{18} + H^{2}O^{2}.$$

Distillé avec l'acide phosphorique sirupeux, il développe un carbure $C^{16}H^{14}$, qui bout vers 120° :

$$C^{20}H^{16}O^{8} = C^{2}O^{4} + C^{2}O^{2} + H^{2}O^{2} + C^{16}H^{14}.$$

L'acide camphorique forme des camphorates, $C^{20}H^{14}M^{2}O^{8}$, pour la plupart solubles.

Le camphorate de chaux distillé se change en *phorone* (dérivé condensé de l'acétone (p. 413) :

$$C^{20}H^{14}Ca^{2}O^{8} = C^{2}O^{4},Ca^{2}O^{2} + C^{18}H^{14}O^{2}.$$

§ 8. — **Acides phtalique et isomères** : $C^{16}H^{6}O^{8}$.

1. L'acide phtalique prend naissance en petite quantité dans l'oxydation de la benzine. Il se prépare en oxydant la naphtaline, ou ses dérivés chlorés, par l'acide nitrique.

Il cristallise fort bien; il est peu soluble dans l'eau froide, très-soluble dans l'eau chaude.

2. Chauffé, il fond et se sublime sous la forme d'anhydride, $C^{16}H^{4}O^{6}$.

3. Il forme des sels bibasiques, solubles pour la plupart. Cependant il est précipité par le nitrate d'argent et par l'acétate de plomb.

4. Le phtalate de chaux, chauffé vers 330° avec son poids de chaux, se dédouble en carbonate et *acide benzoïque* :

$$C^{16}H^{6}O^{8} = C^{14}H^{6}O^{4} + C^{2}O^{4}.$$

En présence d'un excès d'alcali, on obtient de la *benzine* :

$$C^{16}H^{6}O^{8} = C^{12}H^{6} + 2C^{2}O^{4}.$$

5. L'*acide téréphtalique*, acide isomère avec le précédent, est une

poudre blanche, insoluble dans tous les dissolvants neutres ou acides, qui s'obtient en oxydant par l'acide nitrique l'essence de térébenthine ou le xylène :

$$C^{18}H^{10} + 8O^2 = C^{16}H^6O^8 + 2H^2O^2 + C^2O^4.$$

6. L'isoxylène, carbure isomère, fournit l'*acide isophtalique*, corps cristallisable, moins soluble dans l'eau que l'acide phtalique.

§ 9. — Acide aconitique : $C^{12}H^6O^{12}$ tribasique.

1. Cet acide se prépare, 1° en décomposant l'acide citrique par la chaleur :

$$C^{12}H^8O^{14} = C^{12}H^6O^{12} + H^2O^2.$$

2° L'acide aconitique doit aussi dériver par déshydrogénation de l'*acide carballylique*, $C^{12}H^8O^{12}$, acide cristallisable que l'on prépare avec la glycérine tricyanhydrique (p. 274) :

$$C^6H^2(C^2HAz)^3 + 6H^2O^2 = C^{12}H^8O^{12} + 3AzH^3.$$

3° On peut extraire l'acide aconitique de l'aconit (*aconitum napellus*) en recueillant l'aconitate de chaux qui se dépose dans l'extrait. On dissout ce sel dans l'acide nitrique faible, on précipite la liqueur par l'acétate de plomb et l'on décompose le précipité par l'hydrogène sulfuré. Le même acide existe aussi dans le suc des prêles (*equisetum fluviatile*).

2. Cet acide se présente sous l'aspect de paillettes, ou de croûtes mamelonnées. Il se dissout dans 3 parties d'eau à 150°. Il est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther.

3. Il fond à 140° et se décompose à 160° en acides carbonique et *itaconique* :

$$C^{12}H^6O^{12} = C^{10}H^6O^8 + C^2O^4.$$

§ 10. — Acides à fonctions complexes.

La théorie de ces acides a été exposée p. 427. Nous parlerons d'abord des acides qui renferment 6 équivalents d'oxygène.

§ 11. — Acide glycollique : $C^4H^4O^6$ ou $C^4H^2(H^2O^2)O^4$.

1. Cet acide se forme :

1° En traitant le *perchlorure d'acétylène* par la potasse alcoolique à 100° :

$$C^4H^2Cl^4 + 5(KO, HO) = C^4H^3KO^6 + 4KCl + 2H^2O^2;$$

2° En oxydant le *glycol*,

$$C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2) + O^4 = C^4H^2(H^2O^2)O^4 + H^2O^2,$$

ou l'*alcool* ordinaire, par l'acide nitrique ;

3° En oxydant l'*acide acétique*, par l'intermède d'un acide chloré,

$$C^4H^4O^4 + Cl^2 = C^4H^3ClO^4 + HCl,$$
$$C^4H^3ClO^4 + KHO^2 = C^4H^4O^6 + KCl;$$

4° En décomposant la *glycollammine* par l'acide nitreux :

$$C^4H^5AzO^4 + AzO^4H = C^4H^4O^6 + H^2O^2 + Az^2.$$

2. On le prépare en faisant bouillir plusieurs heures une solution de chloracétate de potasse ; on évapore à sec et l'on reprend le résidu par l'alcool éthéré, qui dissout l'acide glycollique.

3. C'est un acide sirupeux qui peut cristalliser, quoique difficilement. Il est déliquescent, miscible à l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

4. L'acide glycollique, traité par l'acide iodhydrique à 100°, se change en *acide acétique* :

$$C^4H^4O^6 + H^2 = C^4H^4O^4 + H^2O^2.$$

5. Les oxydants le changent en *acide oxalique* :

$$C^4H^4O^6 + 2O^2 = C^4H^2O^8 + H^2O^2.$$

6. La théorie de ses dérivés a été exposée p. 431. Le plus remarquable est la *glycollamine*, $C^4H^2(AzH^3)O^4$, acide-alcali, qui résulte de la substitution de l'ammoniaque à l'eau alcoolique et qui existe dans les tissus animaux.

7. Les glycollates sont solubles. Le glycollate de chaux, $C^4H^3CaO^6$, est soluble dans l'eau, précipitable par l'alcool ; il se dépose en croûtes mamelonnées, pareilles au lactate.

§ 12. — **Acide lactique** : $C^6H^6O^6$ **ou** $C^6H^4(H^2O^2)O^4$.

1. Cet acide important se forme :

1° Par l'oxydation du *propylglycol :*

$$C^6H^8O^4 + 2O^2 = C^6H^6O^6 + H^2O^2;$$

2° Par l'oxydation indirecte de l'*acide propionique*, $C^6H^6O^4$, c'est-à-dire au moyen de l'acide propionique chloré :

$$C^6H^5ClO^4 + H^2O^2 - HCl = C^6H^6O^6;$$

3° Par l'hydrogénation de l'*acide pyruvique :*

$$C^6H^4O^6 + H^2 = C^6H^6O^6;$$

4° Au moyen d'un dérivé cyanhydrique de l'aldéhyde, la *lactammine :*

$$C^4H^4O^2 + C^2HAz + H^2O^2 = C^6H^7AzO^4,$$
$$C^6H^7AzO^4 + AzO^3HO = C^6H^6O^6 + H^2O^2 + Az^2.$$

2. Le même acide existe dans le lait aigri et il peut être préparé par la fermentatation lactique du sucre.

Dans les tissus animaux et spécialement dans les muscles, on rencontre un acide isomérique, l'acide *sarcolactique*; cet acide peut être formé synthétiquement au moyen du glycol monocyanhydrique :

$$C^4H^2(H^2O^2)(C^2HAz) + 2H^2O^2 = C^6H^6O^6 + AzH^3.$$

L'acide sarcolactique, chauffé vers 130°, se change en un anhydride, $(C^6H^5O^5)^2$, dont l'hydratation reproduit l'acide lactique ordinaire.

Résumons l'histoire de l'acide lactique ordinaire.

3. Ce corps se prépare au moyen du lactate de chaux. On obtient ce dernier en mélangeant 10 parties de sucre ou de glucose, 100 parties d'eau, 1 partie de fromage blanc et 10 parties de craie en poudre. On abandonne le tout à une température de 30° à 35°, en agitant souvent. Au bout d'une semaine la liqueur se prend en une masse blanche, opaque. Sans attendre, on exprime cette masse aussi fortement que possible et on la fait cristalliser dans l'eau bouillante. On exprime de nouveau ; on fait cristalliser encore. Puis on dissout le sel dans l'eau bouillante, et on le décompose par la quantité théorique d'acide sulfurique dilué.

On filtre, on concentre en sirop et l'on reprend par l'éther, qui dissout l'acide sirupeux. En évaporant au bain-marie, on obtient l'acide lactique.

Pour l'obtenir plus pur, on peut le saturer ensuite par le carbo-

nate de zinc à l'ébullition, filtrer et laisser cristalliser. Le lactate de zinc est alors décomposé par l'hydrogène sulfureux.

4. L'acide lactique est un sirop incolore, ou plus ordinairement jaunâtre, très-acide, d'une saveur franche. Sa densité à 20° est 1,243.

5. Chauffé, il commence à perdre de l'eau peu à peu, dès 100° et même au-dessous. En le maintenant quelque temps vers 130°, il se change en un premier *anhydride*, $(C^6H^5O^5)^2$.

Vers 250°, il distille un autre anhydride cristallin, le *lactide*, $C^6H^4O^4$, ainsi qu'un peu d'acide carbonique, d'oxyde de carbone et d'*aldéhyde*.

6. *Hydrogène.* — L'acide lactique, traité par l'acide iodhydrique à 100°, se change en *acide propionique :*

$$C^6H^6O^6 + H^2 = C^6H^6O^4 + H^2O^2,$$

lequel, sous l'influence d'un acide iodhydrique très-concentré et à 280°, devient à son tour de l'*hydrure de propylène*, C^6H^8.

7. *Oxygène.* — Les agents oxydants changent l'acide lactique en acides acétique, formique et oxalique.

8. *Chlore.* — Distillé avec un mélange d'acide chlorhydrique et de bioxyde de manganèse, l'acide lactique fournit du *chloral :*

$$C^6H^6O^6 + 4Cl^2 = C^2O^4 + C^4HCl^3O^2 + 5HCl.$$

9. *Dérivés.* — L'acide lactique est un *acide-alcool*. La théorie de ses dérivés a été exposée p. 431.

10. *Lactates.* — Les lactates proprement dits sont monobasiques; tous sont solubles dans l'eau. On les prépare, soit au moyen de l'acide lactique et des carbonates; soit par double décomposition, au moyen du lactate de chaux et des sulfates solubles.

Le *lactate de chaux*, $C^6H^5CaO^6 + 5Aq$, cristallise en très-petites aiguilles blanches rayonnées, offrant l'apparence de mamelons opaques.

Il est soluble dans 9,5 parties d'eau froide et assez soluble dans l'alcool. — Le *sarcolactate*, $C^6H^5CaO^6 + 4Aq$, est soluble dans 12,5 parties d'eau froide.

Le *lactate de zinc*, $C^6H^5ZnO^6 + 3Aq$, se dissout dans 58 parties d'eau froide et dans 6 parties d'eau bouillante ; il cristallise en aiguilles ou lamelles brillantes. — Le *sarcolactate* de zinc, $C^6H^5ZnO + 2Aq$ se dissout dans 5,7 parties d'eau froide et dans 2,9 d'eau bouillante.

Le *lactate de cuivre*, $C^6H^5CuO^6 + 2Aq$, forme de beaux cristaux bleus, efflorescents.

Le *lactate de fer*, $C^6H^5FeO^6 + 3Aq$, se prépare par double décom-

position, en traitant le lactate de chaux par le sulfate de protoxyde de fer. On filtre et l'on précipite le lactate de fer par l'alcool. Le lactate de fer est employé en pharmacie. Il est soluble dans 48 parties d'eau froide et dans 12 parties d'eau bouillante.

§ 13. — Acide pyruvique : $C^6H^4O^6$.

C'est un corps liquide, bouillant à 165°; sa densité à 18° est 1,29. Il est miscible avec l'eau, l'alcool, l'éther. On le prépare en distillant l'acide tartrique avec précaution :

$$C^8H^6O^{12} = C^6H^4O^6 + C^2O^4 + H^2O^2.$$

L'hydrogène naissant le change en acide lactique, $C^6H^6O^6$.

Traité par l'oxyde d'argent, il fournit l'acide *oxypyruvique*, monobasique. $C^6H^4O^8$.

§ 14. — Acide cantharidique : $C^{10}H^8O^6$ et cantharidine : $C^{10}H^6O^4$.

1. Les cantharides (*lytta vesicatoria* et *lytta vittata*) renferment un principe vésicant excessivement actif, la *cantharidine*, $C^{10}H^6O^4$, laquelle est l'anhydride de l'acide *cantharidique*.

On la prépare en épuisant les cantharides par l'éther, et en mettant à part les premières portions, qui renferment l'huile grasse; on distille la solution éthérée et on laisse reposer l'extrait : la cantharidine cristallise. On la fait recristalliser dans l'alcool bouillant, en présence du noir animal.

2. La cantharidine se présente en prismes rhombiques, ou en lamelles incolores et brillantes, neutres, inodores, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid, solubles dans 34 parties d'éther froid, dans 70 parties d'essence de térébenthine bouillante, dans 20 parties d'huile d'olive à 121°, dans 40 parties d'acide acétique chaud. Elle se sublime un peu au-dessus de 120°. C'est un toxique violent : sa poudre et ses vapeurs sont dangereuses à respirer et même à laisser en contact avec la peau ou les muqueuses.

3. La cantharidine se dissout dans les alcalis, en formant des *cantharidates* cristallisables, $C^{10}H^7MO^6$; les acides en reprécipitent la cantharidine.

4. Les réactions que ce corps éprouve de la part de l'hydrogène, de l'oxygène, du chlore, etc., ainsi que ses métamorphoses en d'autres

principes organiques, sont inconnues. Mais il semble que l'acide cantharidique soit un homologue de l'acide pyruvique, la cantharidine étant son anhydride.

§ 15. — **Acide salicylique** : $C^{14}H^6O^6$ ou $C^{14}H^4(H^2O^2)O^4$.

1. C'est un acide complexe, *acide phénol*.

On le forme : 1° en oxydant l'*alcool salicylique*, $C^{14}H^8O^4$, ou l'*aldéhyde salicylique*, $C^{14}H^6O^4$; ou bien encore les éthers et dérivés de cet alcool, tels que la *salicine* (glucoside saligénique), ou la *coumarine* (aldéhyde acétosalicylique);

2° En faisant réagir sur le *phénol* le sodium et l'*acide carbonique* simultanément (p. 238) :

$$C^{12}H^6O^2 + C^2O^4 = C^{14}H^6O^6;$$

3° En chauffant le benzoate de cuivre à 220°, circonstance dans laquelle une partie de l'acide benzoïque s'oxyde aux dépens de l'oxyde de cuivre :

$$C^{14}H^6O^4 + O^2 = C^{14}H^6O^6.$$

4° On peut aussi oxyder l'acide benzoïque en formant d'abord un acide chloré, $C^{14}H^5ClO^4$, ou bien un acide benzosulfurique, $C^{14}H^6O^4S^2O^6$, que l'on transforme ensuite par la potasse fondante, conformément à la réaction qui change la benzine $C^{12}H^6$ en phénol $C^{12}H^6O^2$. Mais cette réaction fournit aussi des acides isomères avec l'acide salicylique, parce qu'il existe plusieurs acides benzoïques chlorés ou benzosulfuriques isomériques.

5° L'acide salicylique se forme par une réaction plus complexe en faisant agir la potasse fondante sur l'indigo.

2. On prépare l'acide salicylique au moyen de son éther méthylique, lequel constitue la partie principale de l'essence de *gaultheria procumbens*.

On fait bouillir cette essence avec de la potasse étendue d'eau, dans une cornue, jusqu'à décomposition complète; puis on sursature la liqueur avec l'acide chlorhydrique; l'acide salicylique se sépare. On le lave à l'eau froide et on le fait recristalliser à chaud.

3. L'acide salicylique se présente en longues aiguilles aplaties appartenant au système rhombique. Il fond à 159°. Il est très soluble dans l'alcool et l'éther.

La solution aqueuse d'acide salicylique colore en violet les sels ferriques.

4. *Chaleur.* — Chauffé lentement, il se sublime; mais si l'on opère brusquement et dans des conditions de surchauffe, il se sépare en acide carbonique et phénol :

$$C^{14}H^6O^6 = C^2O^4 + C^{12}H^6O^2.$$

5. *Hydrogène.* — L'hydrogène naissant (amalgame de sodium ou bien distillation avec un formiate) régénère l'aldéhyde salicylique, $C^{14}H^6O^4$, puis l'alcool saligénique, $C^{14}H^8O^4$.

6. *Chlore, brôme, iode.* — Le chlore et le brôme fournissent des acides substitués.

L'iode agissant sur un *salicylate* fournit deux acides iodés, $C^{14}H^5IO^6$ et $C^{14}H^4I^2O^6$.

L'*acide salicylique iodé*, traité par un carbonate alcalin, se transforme en acide *oxysalicylique* ou *protocatéchique*, $C^{14}H^6O^8$.

L'*acide salicylique biiodé* fournit de même l'*acide gallique*, $C^{14}H^6O^{10}$:

$$C^{14}H^4I^2O^6 + 2KHO^2 = 2KI + C^{14}H^6O^{10}.$$

7. *Sels.* — Les bases forment avec l'acide salicylique 2 ordres de composés, des sels neutres véritables, monobasiques, $C^{14}H^5MO^6$; et des sels bibasiques, qui résultent de la réaction des alcalis libres, et qui répondent à la fois à la fonction acide et à la fonction phénol, $C^{14}H^4M^2O^6$.

8. *Dérivés acides.* — Les acides forment trois séries de dérivés en s'unissant avec l'acide salicylique :

1° Les uns sont des acides doubles, analogues à l'acide acétobenzoïque et au chlorure acétique, et résultent simplement de la fonction acide. Tel est l'*oxychlorure salicylique,* $C^{14}H^5ClO^4$, obtenu au moyen du perchlorure de phosphore, sans distillation. En effet ce composé reproduit l'acide salicylique par l'action de l'eau :

$$C^{14}H^5ClO^4 + H^2O^2 = C^{14}H^6O^6 + HCl.$$

2° D'autres sont des *acides-éthers*, dérivés de la fonction phénol. Tel est l'*acide benzoïque chloré :*

$$C^{14}H^5ClO^4 \quad \text{ou} \quad C^{14}H^4(HCl)O^4,$$

corps fort stable, isomérique avec le précédent.

L'acide *nitrosalicylique*, $C^{14}H^5(AzO^6)O^6$, préparé d'abord au moyen de l'indigo et de l'acide nitrique, appartient au même groupe.

3° Les autres enfin dérivent à la fois de la fonction acide et de

la fonction phénol. Tel est le *chlorure de l'acide benzoïque chloré*, lequel prend naissance lorsqu'on distille l'acide salicylique avec le perchlorure de phosphore :

$$C^{14}H^6O^6 + 2HCl - 2H^2O^2 = C^{14}H^4Cl^2O^2 = C^{14}H^3Cl(HCl)O^2.$$

Ce chlorure est décomposé par l'eau en acide chlorhydrique et acide benzoïque chloré.

9. *Dérivés éthérés.* — Il existe trois séries :

1° *Éthers monoalcooliques neutres*, formés par la saturation des propriétés acides et conformément aux méthodes ordinaires d'éthérification.

Tel est l'*éther méthylsalicylique*, $C^2H^2(C^{14}H^6O^6)$, p. 221.

2° *Éthers acides*, isomériques, formés par les mêmes méthodes que les éthers mixtes dérivés de deux alcools. Tel est l'*acide méthylsalicylique :*

$$C^{14}H^4(C^2H^4O^2)O^4;$$

3° *Éthers dialcooliques neutres*, formés par l'éthérification des acides éthérés : *éther méthylsalicylique méthylé :*

$$C^2H^2(C^{14}H^4(C^2H^4O^2)O^4).$$

De même il existe trois séries d'amides salicyliques, etc.

§ 16. — **Acide anisique** : $C^{16}H^8O^6$ **ou** $C^{14}H^4(C^2H^4O^2)O^4$.

1. C'est un *acide éther*, monobasique et qui dérive d'un acide-alcool, l'*acide paraoxybenzoïque*, isomérique avec l'acide salicylique.

Il se forme en oxydant l'alcool anisique, $C^{16}H^{10}O^4$, ou l'aldéhyde anisique (p. 303, 408); ou bien encore, l'anéthol (essence d'anis concrète).

2. Il cristallise en longues aiguilles brillantes, peu solubles dans l'eau froide, très-solubles dans l'alcool et l'éther. Il fond à 175° et bout à 275°.

3. L'acide iodhydrique le change à 100° en *éther méthyliodhydrique* et *acide paraoxybenzoïque* :

$$C^{14}H^4(C^2H^4O^2)O^4 + HI = C^2H^3I + C^{14}H^4(H^2O^2)O^4.$$

4. Distillé avec la baryte, l'acide anisique fournit de l'acide carbonique et de l'*éther méthylphénique :*

$$C^{14}H^4(C^2H^4O^2)O^4 = C^2O^4 + C^{12}H^4(C^2H^4O^2).$$

§ 17. — **Acide malique** : $C^8H^6O^{10}$ ou $C^8H^4(H^2O^2)O^8$.

1. C'est un *acide bibasique* et un *alcool monoatomique*. On le forme :

1° En oxydant l'acide succinique, $C^8H^6O^8$, par l'intermède de l'acide bromé, $C^8H^5BrO^8$:

$$C^8H^5BrO^8 + AgO + HO = C^8H^6O^{10} + AgBr;$$

L'acide succinique pouvant d'ailleurs être formé synthétiquement, soit avec l'hydrure de butylène, soit avec le glycol dicyanhydrique, il en résulte la synthèse totale de l'acide malique.

2° En réduisant avec ménagement l'acide tartrique par l'acide iodhydrique :

$$C^8H^6O^{12} + H^2 = C^8H^6O^{10} + H^2O^2.$$

3° En traitant par l'acide nitreux un acide naturel, l'acide aspartique :

$$C^8H^7AzO^8 + AzO^3, HO = C^8H^6O^{10} + Az^2 + H^2O^2.$$

2. *Préparation.* — La plupart des fruits acides contiennent de l'acide malique; mais il est associé le plus souvent à l'acide citrique et à l'acide tartrique. Pour préparer l'acide malique en quantité notable, on opère avec le suc de certains fruits qui le contiennent naturellement presque pur, par exemple avec celui des baies du sorbier des oiseaux (*sorbus aucuparia*).

On fait bouillir le suc, pour coaguler l'albumine; puis on le précipite par l'acétate de plomb. Le sel plombique, abandonné à lui-même, se convertit en aiguilles brillantes, disposées en masses sphéroïdales rayonnées. On les lave légèrement; on les délaye dans l'eau bouillante et on traite par l'hydrogène sulfuré; on évapore au bain-marie.

On peut encore précipiter le jus de sorbier par un lait de chaux en excès et traiter le précipité par l'acide nitrique étendu de 10 parties d'eau et chaud, lequel dissout le bimalate de chaux. Ce sel cristallise par refroidissement. Puis on le transforme en malate de plomb, que l'on délaye dans l'eau et que l'on décompose à chaud par l'hydrogène sulfuré.

Quand on veut obtenir l'acide malique parfaitement pur, on commence par décomposer le malate de plomb par l'acide sulfhydrique, puis on forme un nouveau composé, le bimalate d'ammoniaque. A cet effet, on fait bouillir la liqueur pour chasser l'excès d'hy-

drogène sulfuré; on la divise en deux parties égales; on sature l'une d'elles exactement par l'ammoniaque, on y ajoute l'autre portion, et par évaporation on obtient un malate acide d'ammoniaque, sel que l'on purifie facilement, parce qu'il cristallise très-bien. On transforme de nouveau ce sel en malate de plomb, que l'on décompose enfin de rechef par l'acide sulfhydrique.

3. Il existe deux variétés d'acide malique :

1° L'acide naturel, qui dévie à gauche le plan de polarisation; il fond vers 100°;

2° L'acide artificiel qui est inactif; il fond à 133°.

4. Chauffé à 175°, l'acide malique se change en deux acides isomères, les *acide maléique* et *fumarique :*

$$C^8H^6O^{10} = C^8H^4O^8 + H^2O^2.$$

A une température plus haute, l'*acide maléique anhydre*, $C^8H^2O^6$, se sublime en petits cristaux blancs caractéristiques, et sans qu'il reste de résidu sensible, au moins lorsqu'on opère sur de petites quantités d'acide malique.

5. L'*hydrogène* naissant, c'est-à-dire l'acide iodhydrique vers 130°, change l'acide malique en l'*acide succinique :*

$$C^8H^6O^{10} + H^2 = C^8H^6O^8 + H^2O^2.$$

5. L'*oxygène* exerce diverses réactions intéressantes. Par l'influence ménagée du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique, on obtient l'*acide malonique:*

$$C^8H^6O^{10} + O^4 = C^6H^4O^8 + C^2O^4 + H^2O^2.$$

Avec l'acide nitrique on forme l'*acide oxalique*, $C^4H^2O^8$.

Avec la potasse en fusion, on obtient les *acides oxalique* et *acétique :*

$$C^8H^6O^{10} + H^2O^2 = C^4H^4O^4 + C^4H^2O^8 + H^2.$$

7. Les *malates* sont neutres, $C^8H^4M^2O^{10}$, ou acides, $C^8H^5MO^{10}$; ils sont pour la plupart solubles. Nous avons indiqué plus haut la préparation des bimalates d'ammoniaque et de chaux, ainsi que celle du malate de plomb.

Les solutions d'acide malique ne troublent l'eau de chaux ni à froid ni à l'ébullition. Elles ne précipitent ni l'azotate de plomb, ni l'azotate d'argent. Mais elles forment avec l'acétate de plomb un précipité lourd et floconneux, qui se change peu à peu en cristaux soyeux.

§ 18. — **Acide gallique** : $C^{14}H^6O^{10}$.

1. Acide monobasique et phénol triatomique. Cet acide se forme par l'oxydation indirecte de l'acide salicylique :

$$\begin{cases} C^{14}H^6O^6 & C^{14}H^4I^2O^6, \\ C^{14}H^4I^2O^6 + 2(KO,HO) = & C^{14}H^6O^{10} + 2KI. \end{cases}$$

Il existe dans le noir de galle, dans le sumac, dans les feuilles de l'*arctostaphylos uva ursi*, etc.

2. Il se prépare surtout par la décomposition du tannin de la noix de galle. A cet effet on abandonne à l'air, pendant quelques mois, des noix de galle concassées et maintenues humides. On exprime la masse, et le résidu est traité par l'eau bouillante. L'acide gallique cristallise par refroidissement. On peut aussi faire bouillir avec l'acide sulfurique étendu, l'extrait aqueux de noix de galles.

3. L'acide gallique forme de longues aiguilles soyeuses, renfermant H^2O^2 de cristallisation. Il est inodore, d'une saveur astringente, soluble dans 100 parties d'eau froide et dans 3 parties d'eau bouillante, très-soluble dans l'alcool, moins soluble dans l'éther.

4. Chauffé vers 200°, dans un courant d'acide carbonique, l'acide gallique se décompose en *pyrogallol* et *acide carbonique:*

$$C^{14}H^6O^{10} = C^2O^4 + C^{12}H^6O^6.$$

La solution gallique ne précipite ni les alcaloïdes ni la gélatine, comme le fait le tannin. Elle produit un précipité bleu dans les sels de fer ; elle précipite aussi l'émétique.

Chauffé brusquement vers 150°, l'acide gallique se résout en *acide métagallique*, eau et acide carbonique :

$$2C^{14}H^6O^{10} = 2C^2O^4 + 2H^2O^2 + C^{24}H^8O^8.$$

L'acide métagallique appartient au groupe des acides ulmiques.

Chauffé avec l'acide sulfurique concentré, l'acide gallique se change en *acide rufigallique*, $C^{14}H^4O^8$.

5. L'acide gallique est très-oxydable : sa solution aqueuse absorbe peu à peu l'oxygène de l'air, en noircissant et en dégageant de l'acide carbonique. En présence des alcalis, la réaction est immédiate.

L'acide gallique réduit les sels d'or et d'argent.

6. Enfin la solution de noix de galle, abandonnée à elle-même au contact de l'air, ou bouillie avec l'acide chlorhydrique, donne

naissance à un acide cristallisable, bibasique, presque insoluble dans l'eau : C'est l'*acide ellagique*, $C^{28}H^{6}O^{16}+2H^{2}O^{2}$, lequel semble dériver de l'acide gallique. Cet acide préexiste dans certains bézoards orientaux.

§ 19. — Acide tartrique : $C^{8}H^{6}O^{12}$.

1. *Formation.* — C'est un acide bibasique et un alcool diatomique. On le forme :

1° En oxydant l'acide succinique par l'intermède de son dérivé bibromé :

$$C^{8}H^{4}Br^{2}O^{8} + 2AgO + 2HO = C^{8}H^{6}O^{12} + 2AgBr;$$

2° En oxydant par l'acide nitrique étendu la mannite, les sucres et spécialement la dulcite et le sucre de lait. La glycérine même en fournit aussi.

2. *États naturels.* — L'acide tartrique existe à l'état libre ou salin dans la plupart des fruits acides, et notamment dans le jus du raisin. Après la fermentation alcoolique, la solubilité du bitartrate de potasse ayant diminué, par suite de la formation de l'alcool, ce sel se précipite en partie, mêlé avec un peu de tartrate de chaux et de matière colorante : c'est le *tartre brut* des vins. La précipitation est lente et se continue pendant plusieurs mois, parce que la liqueur échauffée pendant la fermentation se refroidit peu à peu dans les tonneaux : ce qui diminue aussi la solubilité du bitartrate de potasse.

3. *Isomères.* — L'acide tartrique existe sous quatre modifications différentes, savoir :

1° L'*acide tartrique inactif* : c'est l'acide artificiel formé avec l'acide succinique ;

2° L'*acide tartrique droit*, qui tourne à droite le plan de polarisation : c'est l'acide ordinaire. Cet acide et ses sels sont hémièdres;

3° L'*acide tartrique gauche*, symétrique avec le précédent. Cet acide et ses sels sont hémièdres, mais de signe contraire aux précédents;

4° L'*acide tartrique neutre,* dit aussi *acide racémique* ou *paratartrique :* il est formé par la combinaison des acides droit et gauche et susceptible d'être dédoublé en ces deux corps. Cet acide se trouve en petite quantité dans le raisin.

4. *Préparation.* — On extrait l'acide tartrique du tartre. A cet effet on fait bouillir ce dernier avec de l'eau et un peu d'argile; par refroidissement la liqueur filtrée dépose du bitartrate de potasse (crème de tartre).

On retire l'acide tartrique de la crème de tartre en délayant ce corps dans 10 à 12 fois son poids d'eau bouillante; on sature avec de la craie, que l'on ajoute jusqu'à ce qu'il ne se fasse plus d'effervescence; la moitié de l'acide tartrique se trouve alors précipitée à l'état de tartrate de chaux :

$$2C^8H^5KO^{12} + 2(CO^2CaO) = C^2O^4 + C^8H^4K^2O^{12} + C^8H^4Ca^2O^{12} + H^2O^2.$$

La liqueur qui contient l'autre moitié à l'état de tartrate neutre de potasse doit être décomposée à son tour par le chlorure de calcium :

$$C^8H^4K^2O^{12} + 2CaCl = 2KCl + C^8H^4Ca^2O^{12}.$$

On réunit les deux précipités, on les lave et on les décompose à chaud par une quantité équivalente d'acide sulfurique, étendu de 2 à 3 fois son poids d'eau :

$$C^8H^4Ca^2O^{12} + S^2O^6,H^2O^2 = S^2O^6,Ca^2O^2 + C^8H^6O^{12}.$$

On sépare le sulfate de chaux, on évapore la liqueur et on la fait cristalliser dans un endroit un peu chaud. Il est important, si l'on veut avoir de beaux cristaux, d'opérer en présence d'un léger excès d'acide sulfurique.

5. *Propriétés.* — L'acide tartrique est un corps solide, transparent, cristallisant parfaitement, en prismes rhomboïdaux obliques et hémiédriques.

Sa saveur est acide, assez agréable. Il est soluble dans 1 1/3 partie d'eau à 19° et dans 2 parties d'alcool ordinaire; il est peu soluble dans l'éther. L'acide paratartrique exige, pour se dissoudre à 15°, 6 parties d'eau et 48 parties d'alcool.

La solution d'acide tartrique forme avec les sels de potasse concentrés un précipité blanc, cristallin de bitartrate caractéristique. Elle précipite l'eau de chaux; mais le précipité se redissout dans un excès d'acide. Elle ne précipite pas les chlorures de calcium ou de baryum, tandis que les tartrates neutres les précipitent. L'acétate de plomb précipite l'acide tartrique. Ce même acide empêche la précipitation des oxydes ferrique et cuivrique par la potasse, même bouillante.

6. *Chaleur.* — Soumis à l'action de la chaleur, l'acide tartrique fond vers 170° et se transforme d'abord en un acide isomérique (?); à une plus haute température, il fond et se change en une masse spongieuse, boursouflée, d'abord soluble, mais qui devient peu à peu insoluble : c'est l'*acide tartrique anhydre* :

$$C^8H^6O^{12} - H^2O^2 = C^8H^4O^{10}.$$

A une température plus élevée, il donne naissance à deux acides pyrogénés : l'acide pyruvique :

$$C^8H^4O^{10} - C^2O^4 = C^6H^4O^6,$$

et l'acide pyrotartrique :

$$2C^6H^4O^6 - C^2O^4 = C^{10}H^8O^8.$$

Leur formation est accompagnée par une destruction partielle de l'acide, avec dépôt de charbon considérable.

7. *Hydrogène.* — L'acide iodhydrique à 120° change successivement l'acide tartrique en *acide malique*, $C^8H^6O^{10}$, et en *acide succinique*, $C^8H^6O^8$.

8. *Oxygène.* — L'acide nitrique fumant forme avec l'acide tartrique, de l'*acide nitrotartrique*, $C^8H^2(AzO^6H)^2O^8$, puis de l'*acide tartronique*, $C^6H^4O^{10}$.

Une oxydation plus énergique produit l'*acide oxalique.*

La potasse en fusion forme aussi les *acides acétique* et *oxalique.*

Le bioxyde de manganèse, le bichromate de potasse, etc. développent de l'*acide formique.*

9. Signalons les *tartrates* suivants :

Tartrate neutre de potasse : $C^8H^4K^2O^{12} + 4Aq.$ — Ce sel est rhombique. Il se dissout dans son poids d'eau à 19°. On le prépare en neutralisant par le carbonate de potasse une solution bouillante de bitartrate de potasse.

Tartrate acide ou bitartrate de potasse : $C^8H^5KO^{12}$. — Ce sel cristallise en prismes rhomboïdaux droits, durs et croquants. 100 parties d'eau dissolvent à 0° : 0,32 parties de ce sel; à 10° : 0,40; à 30° : 0,90; à 100° : 6,90 parties. Cette solubilité est réduite à moitié environ dans un mélange de 9 parties d'eau et de 1 partie d'alcool. Elle est nulle dans l'alcool absolu.

Tartrate de potasse et de soude (sel de Seignette): $C^8H^4KNaO^{12} + 8Aq.$ — On le prépare au moyen de la crème de tartre et du carbonate de soude. Il est rhombique; soluble dans 1 1/4 partie d'eau à 12°.

Tartrate neutre de soude : $C^8H^4Na^2O^{12} + 8Aq.$ — On le prépare au moyen de l'acide tartrique et du carbonate de soude. Il est soluble dans 2 parties d'eau à 30°. Tous ces sels cristallisent fort bien.

Émétiques. — Le bitartrate de potasse, bouilli avec les solutions des oxydes métalliques qui renferment 3 équivalents d'oxygène, forme des composés particuliers désignés sous le nom d'*émétiques* :

$$C^8H^4O^{10},KO,R^2O^3$$

Vers 200°, ils perdent H^2O^2.

Le plus remarquable est l'*émétique proprement dit*, ou *tartrate de potasse et d'antimoine* : $C^8H^4O^{10}, KO, Sb^2O^3 + 2$ Aq., sel fort usité en médecine. Pour le préparer, on fait bouillir 12 parties de crème de tartre avec 100 parties d'eau et 10 parties d'oxyde d'antimoine (préparé en décomposant le chlorure par l'eau), et on filtre bouillant. L'émétique cristallise par refroidissement.

Il se présente en octaèdres à base rhombe, d'abord transparents, mais qui deviennent bientôt opaques par efflorescence.

L'émétique se dissout dans 19 parties d'eau à 9° ; dans 12 parties à 21° ; dans 1, 9 parties à 100°. La solution possède une saveur métallique et nauséabonde ; l'alcool la précipite. Traitée par l'hydrogène sulfuré, elle se colore, sans précipiter d'abord, à moins d'ajouter un acide : mais par cette addition elle précipite du sulfure d'antimoine orangé.

Le *tartrate ferricopotassique* (boules de Nancy) : $C^8H^4O^{10}$, KO, Fe^2O^3 se prépare en traitant la crème de tartre par le peroxyde de fer hydraté, vers 50 à 60°; on filtre, on évapore au bain-marie et on dessèche à l'étuve sur des lames de verre ; on obtient des paillettes amorphes, brunes et transparentes.

Le *tartrate boricopotassique* (crème de tartre soluble) se prépare de même au moyen de la crème de tartre et de l'acide borique.

§ 20. — Acide quinique : $C^{14}H^{12}O^{12}$.

1. Acide monobasique à fonction complexe.

Cet acide existe dans les écorces de quinquina, dans le café et dans le *vaccinium myrtillus*. On le prépare au moyen de la décoction aqueuse et acide des écorces de quinquina. Après avoir précipité les alcaloïdes par la chaux, on filtre, on évapore la liqueur en consistance de sirop : le quinate de chaux se dépose. On le lave à l'alcool et on le fait recristalliser. On sépare la chaux de ce sel par l'acide oxalique, puis l'excès d'acide oxalique par l'acétate de plomb. On traite la liqueur par l'hydrogène sulfuré et l'on évapore : l'acide quinique cristallise.

2. Il se présente en prismes rhomboïdaux obliques, solubles dans 2 1/2 parties d'eau froide, mais à peine soluble dans l'alcool absolu. Il est lévogyre. Il fond à 161°.

3. *Chaleur*. — Vers 200 à 250°, il perd de l'eau et se change en un anhydride, $C^{14}H^{10}O^{10}$. Distillé, il fournit de l'*acide benzoïque*, de l'*aldéhyde salicylique*, du *phénol*, de la *benzine*, de l'*hydroquinon*, etc.

4. *Oxygène.* — Traité par un mélange d'acide sulfurique et de bioxyde de manganèse, l'acide quinique produit du *quinon*, $C^{12}H^4O^4$ (V. p. 242).

Le brôme le change en un *acide dioxybenzoïque*, $C^{14}H^6O^8$:

$$C^{14}H^{12}O^{12} + Br^2 = C^{14}H^6O^8 + 2HBr + 2H^2O^2.$$

5. *Sels.* — Les quinates sont solubles et cristallisables. Distillés, ils produisent de l'*hydroquinon* et son isomère, l'*oxyphénol* ou pyrocatéchine, $C^{12}H^6O^4$:

$$C^{14}H^{12}O^{12} = C^{12}H^6O^4 + C^2O^4 + 2H^2O^2 + H^2.$$

§ 21. — **Acide citrique** : $C^{12}H^8O^{14}$ ou $C^{12}H^6(H^2O^2)O^{12}$.

1. *Formation.* — Acide tribasique et alcool monoatomique.

Ce corps n'a pas encore été formé synthétiquement ; mais il est probable qu'on l'obtiendrait au moyen de l'acide carballylique brômé :

$$C^{12}H^8O^{12} + Br^2 = C^{12}H^7BrO^{12} + HBr,$$
$$C^{12}H^7BrO^{12} + AgO + HO = C^{12}H^8O^{14} + AgBr.$$

L'acide carballylique lui-même se prépare avec l'éther tricyanhydrique de la glycérine (p. 274) :

$$C^6H^2(C^2HAz)^3 + 6H^2O^2 = C^6H^2(C^2H^2O^4)^3 + 3AzH^3.$$

L'acide citrique existe dans la plupart des fruits acides.

2. *Préparation.* — Pour l'obtenir, on sature, au moyen de la craie, du jus de citron, clarifié par une légère fermentation; on ajoute la craie successivement, afin de ne pas en mettre un trop grand excès ; on porte à l'ébullition : le citrate de chaux se dépose ; on le lave à l'eau bouillante et on le décompose par un léger excès d'acide sulfurique étendu ; on concentre à cristallisation.

3. *Propriétés.* — L'acide citrique se présente en gros cristaux rhombiques, très-solubles dans l'eau : 1 1/3 partie se dissout dans 1 partie d'eau à 15° ; 2 parties dans 1 partie d'eau à 100°. Il renferme 2 équivalents d'eau de cristallisation. Il sert en pharmacie à préparer les limonades purgatives (lesquelles renferment un citrate acide de magnésie).

4. *Chaleur.* — Soumis à l'action de la chaleur, l'acide citrique fond à 175° ; il perd d'abord de l'eau et se change en *acide aconitique* :

$$C^{12}H^8O^{14} - H^2O^2 = C^{12}H^6O^{12}.$$

Ce nouveau corps est un acide à fonction simple, tribasique comme son générateur. Il perd de l'acide carbonique, par une action ultérieure de la chaleur, et se transforme en deux acides isomères : l'*acide citraconique* et l'*acide itaconique*, qui passent dans le récipient : le 1er à l'état d'anhydride, $C^{10}H^4O^6$, le 2ᵉ à l'état d'acide cristallisé :

$$C^{12}H^6O^{12} = C^{10}H^6O^8 + C^2O^4.$$

5. *Réactions diverses.* — Chauffé avec la potasse fondante, l'acide citrique se transforme en acides *acétique* et *oxalique*.

Avec l'acide sulfurique concentré, à une douce chaleur, il dégage de l'oxyde de carbone et de l'*acétone*. L'acétone se produit encore lorsqu'on oxyde l'acide citrique par un mélange de permanganate de potasse et d'acide sulfurique.

6. *Sels.* — Les citrates alcalins sont solubles; les autres citrates simples sont en général insolubles, mais ils se dissolvent dans un excès d'acide.

La plupart des citrates doubles sont solubles.

La solution d'acide citrique ne précipite pas l'eau de chaux à froid, mais à l'ébullition. Le citrate de chaux est soluble dans les acides et dans la potasse (à froid).

Les citrates magnésique et ferrique sont usités en pharmacie. Le 1er se prépare en dissolvant le carbonate de magnésie dans un léger excès d'acide. Le 2ᵉ s'obtient en dissolvant dans l'acide citrique à 60° l'hydrate ferrique lavé ; on évapore à l'étuve sur des assiettes.

§ 22. — **Acide méconique** : $C^{14}H^4O^{14}$.

1. Acide tribasique, à fonction complexe. C'est en outre un composé incomplet.

2. *Préparation.* — Une solution aqueuse d'opium, neutralisée par du marbre en poudre, puis additionnée de chlorure de calcium, laisse précipiter du méconate de chaux. On le lave et on le décompose par l'acide chlorhydrique étendu; l'acide méconique cristallise. On le change en sel ammoniacal pour le purifier.

3. *Propriétés* — L'acide méconique se présente en paillettes ou en prismes, renfermant $3H^2O^2$, qu'il perd à 100°. Peu soluble dans l'eau froide, mais soluble dans 4 parties d'eau bouillante; peu soluble dans l'éther, très-soluble dans l'alcool.

4. *Chaleur.* — A 220°, il se décompose en acide carbonique et *coménique* :

$$C^{14}H^4O^{14} = C^2O^4 + C^{12}H^4O^{10},$$

puis en *acide pyroméconique :*

$$C^{12}H^4O^{10} = C^2O^4 + C^{10}H^4O^6.$$

5. Les méconates se colorent en rouge de sang par le perchlorure de fer et cette coloration n'est pas détruite par le perchlorure d'or.

§ 23. — **Acides mucique et saccharique** : $C^{12}H^{10}O^{16}$ ou $C^{12}H^2(H^2O^2)^4O^8$.

1. Acides bibasiques et tétralcooliques. Le premier de ces acides correspond à la gomme, au mélitose, au sucre de lait, à la dulcite; le second à l'amidon, aux sucres, au glucose, à la mannite. (V. p. 319.)

2. *Préparation.* — On prépare l'*acide mucique* en traitant 1 partie de sucre de lait en poudre par 2 parties d'acide nitrique, d'une densité de 1, 4. Dès que l'action commence, on enlève le feu. Après que l'attaque est terminée, on ajoute à la liqueur son volume d'eau, on sépare l'acide mucique, on le change en sel ammoniacal, que l'on fait recristalliser, puis on précipite l'acide mucique par l'acide nitrique.

3. *Propriétés.*—L'acide mucique est une poudre cristalline, opaque, blanche, peu soluble dans l'eau froide, insoluble dans l'alcool. Il se transforme en un *acide isomère* plus soluble, sous l'influence d'une ébullition prolongée en présence de l'eau.

4. *Chaleur.* — L'acide mucique distillé produit l'*acide pyromucique :*

$$C^{12}H^{10}O^{16} = C^2O^4 + 3H^2O^2 + C^{10}H^4O^6.$$

5. *Oxygène.* — L'acide nitrique le change peu à peu en acides oxalique et *paratartrique.*

6. L'éther mucique neutre est bialcoolique ; il est cristallisable :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \end{matrix}\right\} C^{12}H^{10}O^{16}.$$

Traité par le chlorure acétique, cet éther fournit un dérivé tétracétique :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \end{matrix}\right\} C^{12}H^2(C^4H^4O^4)^4O^8.$$

7. L'*acide saccharique* s'obtient en traitant 2 parties de sucre de

canne par 7 parties d'acide nitrique à 1,27. Après la première attaque, on maintient au bain-marie vers 60°, jusqu'à brunissement. On partage alors la liqueur en deux parties, après dilution; on sature l'une par le carbonate de potasse, et on ajoute la deuxième. Après un long temps il se dépose un saccharate acide de potasse.

L'acide saccharique est déliquescent, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther.

LIVRE SIXIÈME

CHAPITRE PREMIER

ALCALIS ORGANIQUES ARTIFICIELS.

§ 1. — **Les composés organiques azotés.**

1. Jusqu'ici nous avons exposé l'histoire des composés formés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène ; il nous reste à parler des composés azotés. Ceux-ci dérivent de la réaction directe ou indirecte des combinaisons oxygénées ou hydrogénées de l'azote sur les carbures d'hydrogène, les alcools, les aldéhydes et les acides. Les dérivés de l'acide nitrique, tels que les carbures nitrés, les éthers nitriques, etc., ont été signalés en leur lieu : ils ne jouent qu'un rôle secondaire dans la science. Au contraire, les dérivés ammoniacaux sont d'une importance capitale, soit comme composés artificiels, soit comme principes naturels.

2. Ils se rangent dans deux groupes fondamentaux, d'après leur fonction chimique, savoir :

1° *Les alcalis*, composés analogues à l'ammoniaque et aux bases minérales, susceptibles de neutraliser les acides et de donner naissance à des sels définis ;

2° *Les amides*, composés neutres ou acides, peu étudiés en chimie minérale, mais des plus répandus en chimie organique.

3. Les *alcalis* résultent de la substitution de l'hydrogène par l'ammoniaque, à volumes gazeux égaux, dans les carbures ; telle est la relation entre la benzine et l'aniline :

$$C^{12}H^{4}(H^{2}) + AzH^{3} = C^{12}H^{4}(AzH^{3}) + H^{2};$$

ils résultent encore de la substitution des éléments de l'eau par l'am-

moniaque dans les alcools, toujours à volumes gazeux égaux. Telle est la relation entre l'alcool et l'éthylammine :

$$C^4H^4(H^2O^2) + AzH^3 = C^4H^4(AzH^3) + H^2O^2.$$

Ce sont donc les *éthers ammoniacaux des alcools :* définition qui suffit pour construire toute la théorie.

4. Les *amides* résultent de la déhydratation des sels ammoniacaux. Tel est l'acétamide :

$$C^4H^4O^4,AzH^3 - H^2O^2 = C^4H^5AzO^2;$$

ou, ce qui revient au même, ils résultent de la substitution des éléments de l'eau par l'ammoniaque dans les acides :

$$C^4H^2O^2(H^2O^2) + AzH^3 = C^4H^2O^2(AzH^3) + H^2O^2.$$

Dans le présent chapitre, nous allons retracer la théorie générale des alcalis.

1re DIVISION. — ALCALIS DÉRIVÉS DES ALCOOLS MONOATOMIQUES.

§ 2. — **Alcalis primaires.**

1. En général, tout alcool peut être uni à l'ammoniaque suivant plusieurs proportions, qui dépendent à la fois des propriétés de l'ammoniaque et du caractère de l'alcool.

2. Pour simplifier, nous parlerons d'abord des *alcools monoatomiques* à fonction simple : $C^{2m}H^{2n}(H^2O^2)$. La substitution de l'ammoniaque aux éléments de l'eau dans un tel alcool engendre d'abord les alcalis $C^{2m}H^{2n}(AzH^3)$, ou $C^{2m}H^{2n+1}(AzH^2)$, que nous appellerons *alcalis primaires.* Leur classification répond à celle des alcools.

3. Voici les principaux :

Alcalis primaires. 1re famille : $C^{2n}H^{2n+3}Az$.

Méthylammine	C^2H^5Az,
Éthylammine	C^4H^7Az,
Propylammine	C^6H^9Az,
Butylammine	$C^8H^{11}Az$,
Amylammine	$C^{10}H^{13}Az$,
.....	.....
Caprylammine	$C^{16}H^{19}Az$,
.....	.....
Éthalammine	$C^{32}H^{35}Az$.

Les alcools d'hydratation fournissent des alcalis isomères.

2ᵉ *famille :* $C^{2n}H^{2n+1}Az$.

Acétylammine.. . . . . C^4H^5Az,
Allylammine.. . . . . C^6H^7Az.

3ᵉ *famille :* $C^{2n}H^{2n-1}Az$.
4ᵉ *famille :* $C^{2n}H^{2n-3}Az$.
5ᵉ *famille :* $C^{2n}H^{2n-5}Az$.

Phénolammine ou aniline. . . . . $C^{12}H^7Az$,
Benzylammine et isomères. . . . . $C^{14}H^9Az$,
Xylidammine et isomères. . . . . $C^{16}H^{11}Az$,
Cumolammine et isomères. . . . . $C^{18}H^{13}Az$,

Les phénols et les alcools isomériques fournissent des alcalis isomères. Il existe aussi des alcalis isomères, dérivés d'un carbure complexe, suivant que la substitution de l'ammoniaque a lieu dans l'un ou l'autre des carbures simples générateurs (p. 107 et 111).

6ᵉ *famille :* $C^{2n}H^{2n-7}Az$.

Phtalidammine. . . . . $C^{16}H^9Az$,

7ᵉ *famille :* $C^{2n}H^{2n-9}Az$.
8ᵉ *famille :* $C^{2n}H^{2n-11}Az$.

Naphtalammine. . . . . $C^{20}H^9Az$.

Ces alcalis produisent des sels, comparables aux sels ammoniacaux par leur union intégrale, soit avec les hydracides, soit avec les oxacides, toujours sans séparation d'eau :

$$AzH^3, HCl — C^4H^7Az, HCl,$$
$$AzH^3, C^4H^4O^4 — C^4H^7Az, C^4H^4O^4.$$

4. *Formation.* On forme ces alcalis :

1° En traitant par l'ammoniaque à froid, ou mieux à 100°, les éthers chlorhydriques, bromhydriques, iodhydriques des alcools :

$$C^4H^4(HCl) + AzH^3 = C^4H^4(AzH^3), HCl;$$

ou bien encore leurs éthers nitriques, ou les acides éthylsulfuriques et analogues ;

2° En chauffant à une haute température l'alcool avec le chlorhydrate d'ammoniaque :

$$C^4H^4(H^2O^2) + AzH^3, HCl = C^4H^4(AzH^3), HCl + H^2O^2;$$

3° En décomposant par la potasse l'éther cyanique, c'est-à-dire l'éther d'un dérivé amidé de l'acide carbonique :

$$C^4H^4(C^2HAzO^2) + 2(KO,HO) = C^4H^4(AzH^3) + C^2O^4,2KO;$$

Remarquons, en effet, que l'acide cyanique diffère du bicarbonate d'ammoniaque par les éléments de l'eau :

$$C^2HAzO^2 + 2H^2O^2 = C^2O^4, H^2O^2, AzH^3;$$

4° En traitant un nitrile par l'hydrogène naissant. Ainsi l'acétonitrile est changé en éthylammine :

$$C^4H^3Az + 2H^2 = C^4H^7Az;$$

5° En transformant un carbure d'hydrogène en un dérivé chloré qui soit identique avec un éther chlorhydrique (p. 67 et 106), puis en traitant ce dernier par l'ammoniaque :

Formène. $C^2H^2(H^2)$. Dérivé chloré. $C^2H^2(HCl)$. Alcali. $C^2H^2(AzH^3)$;

6° En transformant un carbure en dérivé nitré, puis en traitant ce dernier par l'hydrogène naissant (v. p. 102), de façon à changer les éléments nitreux dans ceux de l'ammoniaque :

Benzine. . . . . $C^{12}H^4(H^2)$, $C^{12}H^4(AzHO^4)$, $C^{12}H^4(AzH^3)$.

5. *Décompositions inverses.* — Un alcali primaire étant donné, on revient au carbure générateur en le traitant par l'acide iodhydrique, en solution aqueuse saturée et à 280° :

$$C^2H^2(AzH^3) + H^2 = C^2H^2(H^2) + AzH^3,$$
$$C^{12}H^4(AzH^3) + H^2 = C^{12}H^4(H^2) + AzH^3.$$

On peut aussi reproduire, quoique avec moins de netteté, l'éther nitreux de l'alcool générateur, en traitant un alcali par l'acide nitreux :

$$C^4H^4(AzH^3) + 2(AzHO^4) = C^4H^4(AzHO^4) + Az^2 + 2H^2O^2.$$

§ 3. — Alcalis secondaires.

1. La réaction qui engendre les alcalis primaires au moyen de l'ammoniaque peut être réitérée, c'est-à-dire que l'on peut remplacer dans un alcool les éléments de l'eau par un alcali primaire, au lieu d'opérer cette substitution par l'ammoniaque :

Alcool. . . . . . $C^4H^4(H^2O^2)$ Diéthylammine. . . . . . . $C^4H^4(C^4H^7Az)$.

On obtient ainsi un alcali secondaire, dérivé de deux molécules d'alcool :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4(H^2O^2) \\ C^4H^4(H^2O^2) \end{matrix}\right\} + AzH^3 = \left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \end{matrix}\right\}(AzH^3) + 2H^2O^2.$$

Ces deux molécules alcooliques peuvent être identiques, comme dans l'exemple ci-dessus ; mais elles peuvent aussi être dissemblables :

Méthyléthylammine. . . . . $C^4H^4(C^2H^5Az)$ ou $\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^2H^2 \end{matrix}\right\}(AzH^3)$.

On écrit aussi :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\} AzH.$$

2. Les alcalis secondaires donnent naissance à des sels, comparables aux sels ammoniacaux :

$$C^4H^4(C^2H^5Az), HCl ; C^4H^4(C^2H^5Az), C^4H^4O^4.$$

3. On forme les alcalis secondaires en attaquant les éthers chlorhydriques, iodhydriques, etc., par les alcalis primaires ; ou bien en traitant les alcools par les chlorhydrates des alcalis primaires.

4. Attaqués par l'acide iodhydrique à 280°, les alcalis secondaires reproduisent deux carbures correspondants aux générateurs ; soit la méthylaniline :

$$C^2H^2(C^{12}H^7Az) + 2H^2 = C^2H^4 + C^{12}H^6 + AzH^3.$$

§ 4. — Alcalis tertiaires.

1. En répétant une troisième fois la réaction fondamentale, c'est-à-

dire en remplaçant dans un alcool les éléments de l'eau par ceux d'un alcali secondaire, on obtient un *alcali tertiaire :*

Alcali tertiaire. . . . $C^4H^4(H^2O^2)$. Triéthylammine. . . $C^4H^4(C^{12}H^{15}Az)$.

Cet alcali dérive de 3 molécules d'alcool :

$$\left.\begin{array}{l}C^4H^4(H^2O^2)\\C^4H^4(H^2O^2)\\C^4H^4(H^2O^2)\end{array}\right\} + AzH^3 = \left.\begin{array}{l}C^4H^4\\C^4H^4\\C^4H^4\end{array}\right\}(AzH^3) + 3H^2O^2.$$

Les 3 molécules alcooliques peuvent être identiques ou dissemblables :

Méthyldiéthylammine. . . . . $\left.\begin{array}{l}C^4H^4\\C^4H^4\\C^2H^2\end{array}\right\}(AzH^3)$.

Éthylméthylpropylammine... $\left.\begin{array}{l}C^4H^4\\C^2H^2\\C^6H^6\end{array}\right\}(AzH^3)$.

On écrit aussi :

$$\left.\begin{array}{l}C^4H^5\\C^2H^3\\C^6H^7\end{array}\right\}Az.$$

2. Traités par l'acide iodhydrique à 280°, ces alcalis reproduisent les carbures, correspondants aux alcools générateurs.

§ 5. — Alcalis de la 4e espèce.

1. La réaction fondamentale répétée une 4e fois réussit encore; mais les caractères des alcalis de la 4e espèce sont fort différents de ceux des précédents. Le composé obtenu ainsi,

$$(C^4H^4)^3AzH^3 + C^4H^4(HI) = C^{16}H^{20}AzI$$

n'est plus l'iodhydrate d'une base volatile et exempte d'oxygène, mais l'iodure d'un alcali fixe et oxygéné. En effet, cet iodure n'est pas décomposé par la potasse, comme les trois iodhydrates formés dans les premières réactions. Pour en séparer l'iode, il faut avoir recours à l'oxyde d'argent; on obtient ainsi une base oxygénée, l'*oxyde de tétréthylammonium :*

$$C^{16}H^{20}AzI + AgO + HO = AgI + C^{16}H^{21}AzO^2.$$

Cette base ne dérive pas de l'*ammoniaque*, comme les trois premières, mais de l'*oxyde d'ammonium* : AzH^4O,HO ; cet oxyde étant combiné avec 4 molécules d'alcool :

$$4C^4H^6O^2 + AzH^4O,HO = (C^4H^4)^4(AzH^4O,HO) + 4H^2O^2 ;$$

C'est-à-dire :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \\ C^4H^4 \\ C^4H^4 \end{matrix}\right\}(AzH^4O,HO) \quad \text{ou bien} \quad Az\left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\}O,HO.$$

2. Au lieu de 4 molécules alcooliques identiques, on peut former ces alcalis avec 2, 3 ou même 4 alcools différents; ce qui donne naissance à une multitude de composés distincts.

3. L'oxyde de tétréthylammonium et les corps congénères rappellent la potasse, plutôt que l'ammoniaque, par leurs propriétés. Cet oxyde, en effet, est une base fixe, déliquescente, très-soluble dans l'eau, caustique comme la potasse, attirant l'acide carbonique de l'air.

En s'unissant aux acides, il perd les éléments de l'eau, comme l'hydrate de potasse :

$$C^{16}H^{21}AzO^2 + HCl = C^{16}H^{20}AzCl + H^2O^2.$$

Mais lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, il se décompose, en produisant de la triéthylammine, de l'éthylène et de l'eau :

$$C^{16}H^{21}AzO^2 = C^{12}H^{15}Az + C^4H^4 + H^2O^2.$$

L'iodure de cette base se décompose de même par la chaleur en triéthylammine et éther iodhydrique :

$$C^{16}H^{20}AzI = C^{12}H^{15}Az + C^4H^5I.$$

4. Les alcalis de la 4e espèce, mis en présence des éthers iodhydriques, les décomposent encore ; mais ils agissent à la façon de la potasse, en formant de l'alcool et un iodure, sans fixer une 5e molécule alcoolique. Ils représentent donc le terme de la réaction.

Tels sont les alcalis dérivés des alcools monoatomiques.

§ 6. — **Alcalis phosphorés, arséniés, etc.**

1. Ce n'est pas tout : les composés hydrogénés analogues à l'ammoniaque, tels que l'hydrogène phosphoré, PH^3, l'hydrogène arsénié,

AsH^3, l'hydrogène antimonié, SbH^3, engendrent chacun quatre séries d'alcalis, correspondants aux alcalis ammoniacaux. Voici les formules de quelques-uns de ces corps :

Alcalis phosphorés.

Méthylphosphammine.	C^2H^5Ph,
Diméthylphosphine.	C^4H^7Ph,
Triméthylphosphine.	C^6H^9Ph,
Hydrate d'oxyde de tétraméthylphosphonium.	$C^8H^{10}PhO, HO$.

Alcalis arséniés.

Triéthylarsine.	$C^{12}H^{15}As$,
Hydrate d'oxyde de tétréthylarsénium.	$C^{16}H^{20}AsO, HO$.

Alcalis antimoniés.

Triéthylostibine.	$C^{12}H^{15}Sb$,
Hydrate de tétréthylostibium.	$C^{16}H^{20}SbO, HO$.

2. Ce qui rend surtout les alcalis métalliques intéressants, c'est que plusieurs d'entr'eux peuvent jouer, suivant les circonstances, tantôt le rôle d'alcalis comparables à l'éthylammine; tantôt celui de radicaux composés, aptes à former des oxydes, des acides, etc., c'est-à-dire comparables aux oxydes et aux sels minéraux; on reviendra plus loin sur ce dernier point de vue.

Disons seulement que les alcalis phosphorés, arséniés, antimoniés, se préparent par deux méthodes générales :

1° En traitant les phosphures, arséniures, antimoniures de potassium, ou de sodium, par les éthers iodhydriques, ou analogues :

$$AsK^3 + 3C^4H^5I = 3KI + (C^4H^5)^3As;$$

2° En traitant les chlorures de phosphore, d'arsenic, d'antimoine par le zinc-éthyle :

$$PhCl^3 + 3C^4H^5Zn = 3ZnCl + (C^4H^5)^3Ph.$$

2e Division. — Alcalis dérivés des alcools polyatomiques.

§ 7. — Leur théorie.

1. Une molécule d'alcool polyatomique reproduit plusieurs fois chaque réaction d'un alcool monoatomique; elle peut aussi éprouver à

la fois plusieurs réactions différentes (p. 243, 254). Appliquons ces principes à la génération des alcalis.

Soit un alcool diatomique.

1° Il faudra employer 2 molécules d'ammoniaque pour épuiser la réaction génératrice et ces 2 molécules pourront être unies :
soit avec 1 molécule d'alcool ;

$$C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2) + 2AzH^3 = C^4H^2(AzH^3)(AzH^3) + 2H^2O^2,$$

ce qui engendre les *acides primaires biammoniacaux*, tels que $C^4H^8Az^2$;
soit avec 2 molécules d'alcool,

$$\left.\begin{matrix} C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2) \\ C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2) \end{matrix}\right\} + 2AzH^3 = \left.\begin{matrix} C^4H^2 \\ C^4H^2 \end{matrix}\right\}(AzH^3)(AzH^3) + 4H^2O^2,$$

Ce qui engendre les *alcalis secondaires biammoniacaux*, tels que $C^8H^{10}Az^2$;
soit avec 3 molécules d'alcool :

$$3C^4H^6O^4 + 2AzH^3 - 6H^2O^2 = C^{12}H^{12}Az^2 = \left.\begin{matrix} C^4H^2 \\ C^4H^2 \\ C^4H^2 \end{matrix}\right\}(AzH^3)(AzH^3) ;$$

ce qui engendre les *alcalis tertiaires biammoniacaux* ;
soit avec 4 molécules d'alcool :

$$4C^4H^6O^4 + 2(AzH^4O, HO) - 8H^2O^2 = C^{16}H^{16}Az^2O^2, H^2O^2,$$

ce qui engendre les *alcalis de la 4e espèce, biammoniacaux* ;

On prépare ces alcalis par les mêmes méthodes générales que ceux des alcools monoatomiques, et spécialement au moyen du bromure d'éthylène, $C^4H^2(HBr)(HBr)$, et des composés analogues.

Ce n'est pas tout : 2 alcools diatomiques différents peuvent concourir à la formation des alcalis secondaires biammoniacaux, conformément à la théorie des alcalis dérivés d'un alcool monoatomique.

On peut encore unir un alcali primaire monoammoniacal avec 1 molécule d'un alcool diatomique, c'est-à-dire traiter le bromure d'éthylène par un alcali primaire dérivé d'un alcool monoatomique ; ce qui engendre un alcali secondaire biammoniacal, dérivé de 1 molécule d'alcool diatomique et de 2 molécules d'alcool monoatomique :

$$C^4H^2(HBr)(HBr) + 2C^2H^5Az = C^4H^2(C^2H^5Az)(C^2H^5Az), 2HBr,$$

c'est-à-dire :

$$C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2) + 2C^2H^2(H^2O^2) + 2AzH^3 = \left.\begin{matrix} C^4H^2 \\ (C^2H^2)^2 \end{matrix}\right\} (AzH^3)(AzH^3) + 3H^2O^2.$$

Le même alcali, ou plutôt un isomère, résulterait de l'attaque inverse de l'éther méthyliodhydrique par l'alcali primaire biammoniacal $C^4H^2, (AzH^3)(AzH^3)$:

$$2C^2H^2(HI) + C^4H^2(AzH^3)^2 = \left.\begin{matrix} C^2H^2 \\ C^2H^2 \end{matrix}\right\} C^4H^2(AzH^3)^2, 2HI.$$

Mêmes complications avec les alcalis biammoniacaux tertiaires et avec ceux de la 4e espèce.

2° Au lieu de combiner 2 molécules d'ammoniaque avec 1 molécule d'alcool diatomique, on pourra n'en combiner qu'une seule :

$$C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2) + AzH^3 = C^4H^2(H^2O^2)(AzH^3) + H^2O^2.$$

Ce composé joue à la fois le rôle d'*alcali primaire* et d'*alcool monoatomique*. Il s'obtiendra en traitant un éther monochlorhydrique par l'ammoniaque :

$$C^4H^2(H^2O^2)(HCl) + AzH^3 = C^4H^2(H^2O^2)(AzH^3) + HCl;$$

ou bien encore au moyen de l'ammoniaque et d'un éther simple :

$$C^4H^2(H^2O^2)(-) + AzH^3 = C^4H^2(H^2O^2)(AzH^3).$$

On peut obtenir des alcalis secondaires, tertiaires, etc., monoammoniacaux, qui répondent à cette fonction complexe d'alcool-alcali.

3° De même il existe des *alcalis monoammoniacaux*, jouant simultanément les rôles d'*éther*, d'*aldéhyde*, ou d'*acide* :

Alcali-éther.	$C^4H^2(HCl)(AzH^3)$,
Autre alcali, éther mixte.	$C^4H^2(C^4H^4O^2)(AzH^3)$,
Alcali-acide (Glycollammine)..	$C^4H^2(AzH^3)O^4$.

Les alcalis acides sont très-importants ; mais ils se rattachent plus directement aux acides-alcools qui renferment 6 équivalents d'oxygène, dont ils représentent les dérivés alcalins normaux.

2. Nous avons parlé jusqu'ici des alcools diatomiques. Mais il est facile de voir que les alcalis triatomiques engendrent des alcalis triammoniacaux de diverses espèces, à fonction simple; des alcalis biam-

moniacaux à fonction complexe; des alcalis monoammoniacaux plus complexes encore, puisqu'ils représentent en même temps des alcools diatomiques, etc.

On voit combien sont variés les dérivés qui résultent du concours de la théorie des alcalis avec celle des alcools polyatomiques. Nous ne pouvons les exposer tous; mais les développements précédents suffisent pour en montrer le nombre et l'importance. La synthèse des alcalis naturels ne peut être entreprise avec fruit que par la conception claire de ces théories, dans toute leur étendue.

Retraçons maintenant l'histoire individuelle des alcalis les plus intéressants.

§ 8. — **Méthylammine** : $C^2H^2(AzH^3)$.

1. Alcali monoammoniacal primaire.

Il se forme au moyen des éthers méthyliques, d'après les méthodes générales (p. 489). On l'obtient aussi par un dédoublement régulier dans la distillation sèche de la *glycollammine :*

$$C^4H^5AzO^4 = C^2H^5Az + C^2O^4,$$

dérivé alcalin d'un acide alcool.

La méthylammine prend naissance par des réactions plus compliquées dans la distillation de la caféine, de la morphine, etc. Elle fait partie de l'huile animale de Dippel, laquelle renferme aussi les alcalis homologues, l'aniline, etc.

2. *Préparation.* — 1° On prépare la méthylammine en distillant 2 parties de méthylsulfate de potasse sec et 1 partie de cyanate de potasse sec. Le produit (éthers méthylcyanique et cyanurique) est décomposé dans un ballon par la potasse bouillante, et on condense les vapeurs au sein de l'acide chlorhydrique étendu. On évapore la solution à sec, ce qui fournit le chlorhydrate de méthylammine, que l'on reprend par l'alcool absolu pour le purifier. Ce sel sec est traité par la chaux caustique. On recueille le gaz méthylammique sur la cuve à mesure; ou bien on le condense sous forme liquide, dans un mélange réfrigérant.

2° On peut aussi traiter par l'ammoniaque, dans des tubes scellés, à 100°, l'éther méthylnitrique ou l'éther méthyliodhydrique. Il se forme ainsi un sel de méthylammine. Mais, dans ce cas, la base est mélangée avec la diméthylammine, la triméthylammine et même l'oxyde de tétraméthylammonium.

Pour séparer ces bases les unes des autres, on distille la masse avec de la potasse étendue avec précaution, jusqu'à ce qu'il ne passe plus de vapeur alcaline; la 4e base étant fixe, demeure dans la cornue. Les produits volatils sont condensés dans l'acide chlorhydrique. On évapore à sec et on reprend par l'alcool, pour séparer le chlorhydrate d'ammoniaque, presque insoluble, des autres chlorhydrates, fort solubles dans ce menstrue. Les chlorhydrates desséchés de nouveau sont distillés avec la potasse solide, et les alcalis sont condensés dans un mélange réfrigérant. On les fait digérer avec de la potasse, pour mieux les dessécher, et on les redistille.

On traite alors leur mélange par de l'éther oxalique en léger excès. La méthylammine forme le méthylamide oxalique, corps fixe, cristallisé, très-peu soluble; la diméthylammine forme de son côté l'éther de l'acide diméthylamoxalique, éther soluble dans l'eau et qui distille vers 240-250°. Enfin la triméthylammine demeure inattaquée et peut se volatiliser bien avant 100°.

Les divers alcalis méthyliques peuvent être alors séparés les uns des autres, par de simples distillations. Cette méthode s'applique aussi aux alcalis éthyliques et analogues.

3. *Propriétés.* — La méthylammine est un gaz doué d'une odeur ammoniacale et qui rappelle aussi la marée. Elle se condense un peu au-dessous de 0°. Elle bleuit le papier de tournesol rouge, fume au contact d'une baguette trempée dans l'acide chlorhydrique ; elle se combine avec ce gaz à volumes égaux, en formant un composé solide ; elle se dissout dans la moindre trace d'eau (1 volume d'eau en dissout 1150 volumes à 12°,5); bref, elle rappelle presque de tous points l'ammoniaque. La méthylammine s'en distingue, parcequ'elle est inflammable et brûle avec une flamme livide.

4. La méthylammine, traitée par l'acide iodhydrique à 280°, reproduit du *formène* et de l'*ammoniaque:*

$$C^2H^5Az + H^2 = C^2H^4 + AzH^3.$$

5. La solution aqueuse de méthylammine est odorante, caustique, très-alcaline. Elle précipite de leurs sels dissous dans l'eau les oxydes métalliques : oxydes de plomb, de fer, de zinc, de cuivre, à la façon de l'ammoniaque. Un excès de méthylammine redissout de même les oxydes de zinc et de cuivre, ce dernier en formant une belle liqueur bleue.

6. *Le chlorhydrate de méthylammine*, C^2H^5Az, HCl, est soluble dans l'alcool absolu, déliquescent, fusible un peu au-dessous de 100°. Il forme avec le bichlorure de platine un précipité jaune et cristallin, soluble dans l'eau bouillante : $C^2H^5Az,HCl,PtCl^2$.

7. Le *sulfate de méthylammine* est très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

8. *La triméthylammine* existe dans la saumure de hareng et dans certains végétaux (*chenopodium vulgaris*, *sorbus aucuparia* etc.).

§ 9. — **Éthylammine** : $C^4H^4(AzH^3)$.

1. L'éthylammine se prépare par les mêmes procédés que la méthylammine. C'est un liquide léger (0,696 à 8°), alcalin, inflammable, qui bout à 18°,5.

Il se mêle avec l'eau, l'alcool, l'éther.

2. L'acide iodhydrique à 280° change l'éthylammine en *hydrure d'éthylène* et *ammoniaque* :

$$C^4H^7Az + H^2 = C^4H^6 + AzH^3.$$

3. L'éthylammine agit sur la plupart des solutions métalliques comme l'ammoniaque; elle précipite, par exemple, les sels de cuivre et redissout le précipité avec formation d'une liqueur bleue, moins intense cependant que le bleu céleste.

L'éthylammine précipite les sels de nickel, mais sans redissoudre le précipité.

Elle précipite l'alumine des dissolutions; mais un excès d'éthylammine redissout le précipité, caractère qui la distingue de l'ammoniaque.

Elle déplace l'ammoniaque de ses sels par évaporation.

4. On connaît un *chlorhydrate d'éthylammine* : C^4H^7Az,HCl; déliquescent, soluble dans l'alcool absolu, fusible vers 80°, formant un sel double peu soluble avec le bichlorure de platine : $C^4H^7Az,HCl,PtCl^2$.

5. Le *sulfate d'éthylammine* est déliquescent et soluble dans l'alcool absolu; ce qui permet de le séparer du sel de méthylammine. Il forme avec le sulfate d'alumine un alun véritable :

$$C^4H^7Az, HO, SO^3 + 3SO^3, Al^2O^3 + 24HO,$$

isomorphe avec l'alun d'ammoniaque.

6. La *diéthylammine*, $(C^4H^4)^2AzH^3$, est liquide, très-soluble dans l'eau ; elle bout à 57°,5.

7. La *triéthylammine*, $(C^4H^4)^3AzH^3$, est liquide et bout à 91°.

Il conviendrait de parler ici des bases de la série aromatique : aniline, toluidine, etc.; mais l'histoire de ces bases a été exposée précédemment (p. 102 et 108).

Parmi les alcalis à fonction complexe, nous allons citer quelques-uns des plus importants.

§ 10. — **Alcalis-alcools. — Névrine. — Lecithines.**

1. Un alcool polyatomique, uni avec un seul équivalent d'ammoniaque, engendre un alcali-alcool :

Glycérine. . . . . $C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(H^2O^2)$,
Glycérammine. . . . . $C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(AzH^3)$.

On obtient des alcalis analogues, en remplaçant l'ammoniaque par une autre base hydrogénée; le caractère de cette base dépendra d'ailleurs de celui de l'alcali générateur.

2. *Névrine.* — Développons cette théorie sur un exemple relatif à la névrine, alcali d'une grande importance physiologique. La névrine dérive en effet du glycol et de la triméthylammine.

Or la triméthylammine est un alcali tertiaire, dont l'union avec un nouvel équivalent alcoolique engendre un alcali de la quatrième espèce :

$$C^6H^9Az + C^2H^4O^2 = C^8H^{13}AzO^2 \quad \text{ou} \quad (C^2H^2)^4(AzH^4O, HO).$$

Supposons ce 4e équivalent alcoolique représenté par le glycol, c'est-à-dire faisons agir la triméthylammine sur l'éther monochlorhydrique de cet alcool :

$$C^6H^9Az + C^4H^2(H^2O^2)(HCl) = C^{10}H^{14}ClAzO^2;$$

le composé obtenu sera un chlorure, dérivé de la base

$$C^{10}H^{15}AzO^4 \quad \text{ou} \quad \left.\begin{matrix}(C^2H^2)^3 \\ C^4H^2(H^2O^2)\end{matrix}\right\} AzH^4O, HO.$$

Nous obtenons donc un alcali de la 4e espèce ; mais il joue en même temps le rôle d'un alcool monoatomique.

Telle est la *névrine*, substance dont l'équation précédente représente la formation synthétique, et qui peut être aussi obtenue par la métamorphose de divers composés, extraits de la matière nerveuse, ou bien encore de la bile. Cet alcali singulier engendre des éthers, parmi lesquels figurent les lécithines, principes immédiats du système nerveux.

3. *Lécithines.* — Ces principes existent dans le cerveau, les nerfs, dans le blanc d'œuf, dans la laitance, dans le sang, etc. Ce sont des composés très-complexes, formés par l'association des corps suivants : 1° la glycérine, alcool triatomique; 2° divers acides gras (stéarique, margarique, oléique); 3° l'acide phosphorique, acide tribasique; 4° la névrine alcali-alcool; le tout conformément aux lois de combinaison des alcools polyatomiques.

1° La glycérine engendre un dérivé tertiaire, bibasique :

$$C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(H^2O^2) + 2C^{36}H^{36}O^4 + PH^3O^8 - 3H^2O^2$$
$$= C^6H^2(C^{36}H^{36}O^4)(C^{36}H^{36}O^4)(PH^3O^8);$$

2° Ce dérivé se substitue à l'eau alcoolique de la névrine :

$$C^6H^2(C^{36}H^{36}O^4)(C^{36}H^{36}O^4)(PH^3O^8) + C^{10}H^{13}(H^2O^2)AzO^2 - H^2O^2$$
$$= C^{10}H^{13}\left\{C^6H^2(C^{36}H^{36}O^4)(C^{36}H^{36}O^4)(PH^3O^8)\right\}AzO^2,$$

c'est-à-dire, sous une forme plus sommaire :

$$C^6H^8O^6 + 2C^{36}H^{36}O^4 + PH^3O^8 - 3H^2O^2] + C^{10}H^{15}AzO^4 - H^2O^2 = C^{88}H^{90}AzPO^{18}.$$

La lécithine précédente est donc un éther fourni par la névrine, envisagée comme alcool, et par l'acide distéarinophosphorique. On peut aussi concevoir une lécithine dérivée de l'acide dimargarinophosphorique, ou de l'acide dioléinophosphorique; ou bien encore de l'acide oléinostéarinophosphorique, etc. Tous ces composés ont une fonction complexe. Ce sont des éthers, qui jouent à la fois le rôle d'un acide monobasique, à cause du caractère tribasique de l'acide phosphorique incomplétement saturé, et le rôle d'une base, à cause du caractère alcalin de la névrine.

On obtient ces lécithines en traitant le jaune d'œuf par l'éther, évaporant, épuisant le résidu par l'alcool concentré. La matière dissoute est un mélange de deux ou trois des lécithines ci-dessus. L'eau de baryte les décompose en acide glycériphosphorique, acides gras et névrine.

§ 11. — **Alcalis-acides.** — **Glycollammine** : $C^4H^5AzO^4$ ou $C^4H^2(AzH^3)O^4$.

1. C'est un acide-alcali, dérivé de l'alcool diatomique :

$$C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2),$$

par deux substitutions, celle de O^4 à H^2O^2 (réaction d'acide), et celle de AzH^3 à H^2O^2 (réaction d'alcali).

2. *Formation.* — 1° On forme la glycollamine en traitant par l'ammoniaque l'*acide acétique chloré* (ou son éther) :

$$C^4H^3ClO^4 + AzH^3 = C^4H^5AzO^4, HCl;$$

ce qui est la même réaction que la décomposition d'un éther chlorhydrique par l'ammoniaque.

2° La glycollammine prend aussi naissance par le dédoublement de divers principes animaux, tels que l'*acide hippurique*, qui la produit en même temps que l'acide benzoïque :

$$C^{18}H^9AzO^6 + H^2O^2 = C^{14}H^6O^4 + C^4H^5AzO^4;$$

l'*acide glycocholique,* principe de la bile qui se sépare en glycollammine et acide cholalique :

$$C^{52}H^{43}AzO^{12} + H^2O^2 = C^{48}H^{40}O^{10} + C^4H^5AzO^4;$$

enfin la gélatine, qui fournit de la glycollammine lorsqu'on la traite par l'acide sulfurique étendu, ou par les alcalis : de là les noms peu convenables de *sucre de gélatine* et de *glycocolle.*

3. *Préparation.* — 1° La glycollammine se prépare en mélangeant la gélatine avec deux fois son poids d'acide sulfurique concentré. Après vingt-quatre heures de contact, on ajoute 10 parties d'eau, on fait bouillir pendant quelques heures ; on sature par la craie, on filtre, on évapore en sirop et l'on abandonne dans un lieu frais. Au bout de quelques semaines, il se forme des cristaux grenus de glycollammine. On les fait recristalliser dans l'eau.

2° On peut encore faire bouillir l'acide hippurique avec l'acide chlorhydrique concentré ; filtrer après refroidissement ; évaporer au bain-marie ; ajouter au résidu desséché de l'ammoniaque, pour mettre en liberté la glycollammine, puis de l'alcool absolu, qui laisse cet alcali à l'état de poudre cristalline insoluble.

4. *Propriétés.* — La glycollammine cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, durs et croquants, sucrés, fusibles à 170°. Elle se dissout dans 4 parties d'eau environ ; elle est presque insoluble dans l'alcool et l'éther. La solution aqueuse rougit le tournesol.

5. *Chaleur.* — Distillée, la glycollammine fournit, entre autres produits, de la *méthylammine* :

$$C^4H^5AzO^4 = C^2O^4 + C^2H^5Az.$$

6. *Oxygène.* — Chauffée avec un mélange d'acide sulfurique dilué

et de bioxyde de manganèse, elle produit les acides carbonique et cyanhydrique :

$$C^4H^5AzO^4 + O^4 = C^2O^4 + C^2HAz + 2H^2O^2.$$

Traitée par l'acide nitreux, elle reproduit l'*acide glycollique :*

$$C^4H^5AzO^4 + AzO^3, HO = C^4H^4O^6 + Az^2 + H^2O^2.$$

7. *Dérivés.* — 1° La glycollammine se combine aux acides pour former des sels (dérivés de sa fonction alcaline) :

Chlorhydrate.	$C^4H^5AzO^4$, HCl
Nitrate.	$C^4H^5AzO^4$, $AzHO^6$.

2° Elle s'unit aux bases, et attaque les métaux, en formant aussi des sels (dérivés de sa fonction acide):

Sel de potasse.	$C^4H^4KAzO^4$,
— de zinc..	$C^4H^4ZnAzO^4$,
— de plomb.	$C^4H^4PbAzO^4$, etc.

Elle engendre également des éthers, par son union avec les alcools.

3° Elle se combine intégralement avec beaucoup de sels, à la façon de l'eau dite de cristallisation :

Glycollammine et chlorures.	$C^4H^5AzO^4$, BaCl,
— et nitrates	$C^4H^5AzO^4$, AzO^6K.

En raison de son caractère alcalin, la glycollammine engendre aussi des amides :

$$\text{Acide} + C^4H^5AzO^4 - H^2O^2.$$

Tels sont : l'acide hippurique, dérivé de l'acide benzoïque, l'acide glycocholique, la gélatine, etc.

§ 12. — **Leucine** : $C^{12}H^{13}AzO^4$.

1. A côté de la glycollammine viennent se ranger divers corps homologues, tels que :

Le lactammine ou alanine.	$C^6H^7AzO^4$ ou $C^6H^4(AzH^3)(O^4)$;
L'oxybutyrammine.	$C^8H^9AzO^4$;
L'oxyvalérammine.	$C^{10}H^{11}AzO^4$;
L'oxycaproammine ou leucine.	$C^{12}H^{13}AzO^4$; etc.

2. La leucine prend naissance lorsqu'on fait agir l'acide sulfurique étendu, ou la potasse concentrée, sur la corne, les tissus gélatineux et les matières albuminoïdes. Elle existe toute formée dans les tissus du foie, de la rate, des poumons, etc. On la forme synthétiquement par la réaction de l'acide chlorhydrique sur un mélange de valéral et d'acide cyanhydrique.

3. On la prépare en faisant bouillir pendant vingt-quatre heures 2 parties de rognures de cornes avec 5 parties d'acide sulfurique et 13 parties d'eau.

4. La leucine cristallise en lamelles blanches et onctueuses, solubles dans 27 parties d'eau froide, insolubles dans l'éther, fusibles à 170°. La distillation la décompose en *amylammine* et acide carbonique :

$$C^{12}H^{13}AzO^{4} = C^{10}H^{13}Az + C^{2}O^{4}.$$

L'acide nitreux la change en *acide leucique* ou *oxycaproïque*, $C^{12}H^{12}O^{6}$.

§ 13. — Oxybenzammine et corps analogues.

Dans la série aromatique, il existe aussi des alcalis-acides, analogues à la glycollammine.

Tels sont :

1° L'*oxybenzammine*, $C^{14}H^{7}AzO^{4}$, composé cristallisé que l'on obtient par la même réaction qui fournit l'aniline, c'est-à-dire en réduisant l'acide benzoïque nitré par l'hydrogène naissant. C'est un acide monobasique et un alcool monoatomique :

$$C^{14}H^{4}(AzH^{3})(O^{4}).$$

L'acide nitreux la change en un *acide oxybenzoïque*, $C^{14}H^{6}O^{6}$.

2° Elle est isomère avec la *salicylammine* (acide anthranilique), obtenue dans la réaction des alcalis par l'indigo. La chaleur décompose la salicylammine en acide carbonique et aniline :

$$C^{14}H^{7}AzO^{4} = C^{12}H^{7}Az + C^{2}O^{4}.$$

L'acide nitreux le change en *acide salicylique*.

3° On peut rapprocher des corps précédents la *tyrosine*, $C^{18}H^{11}AzO^{6}$, composé qui se forme en même temps que la leucine, dans la décomposition de la plupart des principes azotés d'origine animale. Elle existe à l'état normal dans le corps humain.

La tyrosine se présente sous la forme de fines aiguilles entrelacées, blanches et soyeuses, insipides, très-peu solubles dans l'eau froide, dans l'alcool ou l'éther, solubles dans les acides et les alcalis.

§ 14. — Sarcosine et créatine.

1. Dans la réaction génératrice de la glycollammine au moyen de l'acide oxyacétique :

$$C^4H^2(H^2O^2)O^4 + AzH^3 = C^4H^2(AzH^3)O^4 + H^2O^2,$$

on peut remplacer l'ammoniaque par un alcali quelconque; de là résultent une multitude d'alcalis complexes :

$$C^4H^2 \text{ (alcali) } (O^4).$$

Soit la méthylammine en particulier; elle fournit la *sarcosine* ou *glycolliméthylammine* :

$$C^4H^2(C^2H^5Az)(O^4) \quad \text{ou} \quad C^6H^7AzO^4.$$

2. La sarcosine se forme en effet par synthèse, en traitant l'acide acétique chloré par la méthylammine :

$$C^4H^2(HCl)O^4 + C^2H^5Az = C^6H^7AzO^4, HCl.$$

Elle prend aussi naissance par décomposition, en même temps que l'urée, lorsqu'on fait bouillir la *créatine* avec de l'hydrate de baryte :

$$C^8H^9Az^3O^4 + H^2O^2 = C^6H^7AzO^4 + C^2H^4Az^2O^2.$$

3. La sarcosine se présente en cristaux rhombiques, incolores, assez gros, fort solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

4. Elle forme un chlorhydrate, en vertu de sa fonction d'alcali :

$$C^6H^7AzO^4, HCl;$$

et un chloroplatinate :

$$C^6H^7AzO^4, HCl, PtCl^2, \text{ etc.}$$

5. En raison de sa nature complexe, elle joue aussi le rôle d'acide; elle doit donc fournir des amides :

$$C^6H^7AzO^4 + \text{alcali} - H^2O^2.$$

6. La *créatine* représente précisément un amide de cette espèce, dérivé de l'urée, comme le montre la décomposition signalée tout à l'heure. En effet, cette décomposition correspond à une synthèse qui lui est réciproque ; le cyanamide, $C^2H^2Az^2$, substance qui diffère de l'urée par H^2O^2 de moins, se combine directement avec la sarcosine et forme synthétiquement la créatine :

$$C^6H^7AzO^4 + C^2H^2Az^2 = C^8H^9Az^3O^4.$$

Cette synthèse est très-intéressante, parce que la créatine existe dans les tissus animaux, spécialement dans l'extrait de viande fraîche dégraissée.

Pour l'extraire, on prend 5 kilogrammes de viande que l'on hache et que l'on épuise à froid, méthodiquement et avec expression, par 7 kilogrammes 1/2 d'eau. On chauffe ensuite l'extrait au bain-marie, jusqu'à coagulation de l'albumine. On filtre et l'on verse dans la liqueur froide de l'eau de baryte, jusqu'à cessation de précipité (phosphates, etc.). On concentre alors au bain-marie, en consistance d'extrait. Par le repos, la créatine se sépare en petites aiguilles. On les fait recristalliser dans l'eau bouillante.

La créatine se dissout dans 74 parties d'eau à 18°; elle est un peu moins soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. En présence des acides énergiques, elle perd de l'eau et se change en *créatinine*, $C^8H^7Az^3O^2$.

Cette dernière est cristallisée, soluble dans 11 parties d'eau à 16°. Elle précipite le chlorure de zinc, en formant un sel double. Elle forme aussi un chlorhydrate : $C^8H^7Az^3O^2$, HCl, et divers autres sels.

§ 15. — **Asparagine et acide aspartique (malammines).**

1. Les alcalis précédents dérivent d'un alcool diatomique ; mais on peut aussi concevoir l'existence d'alcalis-acides, dérivés d'un alcool plus élevé. Par exemple, un alcool triatomique peut engendrer un corps qui soit à la fois acide bibasique et alcool monoatomique ; ce dernier engendrera à son tour un alcali qui sera aussi un acide bibasique :

Alcool.	$C^{2m}H^{2p}(H^2O^2)(H^2O^2)(H^2O^2)$,
Acide-alcool.	$C^{2m}H^{2p}(H^2O^2)(O^4)(O^4)$,
Acide-alcali.	$C^{2m}H^{2p}(AzH^3)(O^4)(O^4)$.

C'est ainsi que l'acide malique, acide bibasique et alcool monoatomique :

$$C^8H^4(H^2O^2)(O^4)(O^4),$$

engendre l'*acide aspartique* ou *malammine* :

$$C^8H^7AzO^8 \text{ ou } C^8H^4(AzH^3)(O^4)(O^4).$$

L'union de ce dernier corps avec l'ammoniaque peut engendrer un amide proprement dit, dérivé de la fonction acide :

$$C^8H^7AzO^8 + AzH^3 - H^2O^2 = C^8H^6Az^2O^6.$$

C'est l'*asparagine*, substance dont la constitution n'a été établie jusqu'ici que par voie d'analyse.

2. L'*asparagine* existe dans l'asperge, dans les racines de réglisse, de guimauve, dans les tiges étiolées et dans les jeunes pousses d'un grand nombre de végétaux.

Elle se présente en gros cristaux rhomboïdaux droits, durs et cassants, d'une saveur fraîche, solubles dans 11 parties d'eau froide, presque insolubles dans l'alcool absolu et dans l'éther.

L'asparagine forme des composés définis, soit avec les acides, soit avec les alcalis étendus. Sous une influence plus énergique des uns ou des autres, elle se change en *acide aspartique* et en ammoniaque. Mais l'acide aspartique ne perd pas davantage d'azote sous ces mêmes influences. C'est seulement en le traitant par l'acide nitreux, à la façon d'un alcali hydrogéné, qu'on réussit à le changer en acide malique :

$$C^8H^7AzO^8 + AzO^3, HO = C^8H^6O^{10} + Az^2 + H^2O^2.$$

3. Pour compléter l'étude des alcalis artificiels, il conviendrait de parler ici de l'urée et des corps nombreux qui s'y rattachent ; mais l'étude complète de ces corps exige à la fois la connaissance de la théorie des alcalis et de celle des amides; elle sera donc exposée avec plus de fruit dans l'un des livres suivants.

CHAPITRE DEUXIÈME

ALCALIS NATURELS VÉGÉTAUX

§ 1. — Leur constitution.

1. Après avoir exposé la théorie générale des alcalis organiques artificiels, il nous resterait à montrer l'application de cette théorie aux alcalis naturels, qui jouent un si grand rôle dans la matière médicale, tels que la morphine, la quinine, etc. Malheureusement la science n'est pas assez avancée pour nous permettre d'exposer l'étude de ces corps d'après les méthodes fondées sur la synthèse.

A la vérité les alcalis naturels renferment tous de l'azote parmi leurs éléments, et cet azote s'y trouve dans un état tel que, lors de la décomposition des alcalis par la chaleur, par les acides en général, ou par les alcalis, il finit par reparaître sous forme d'ammoniaque. Cela suffit pour faire admettre comme très-probable que les alcalis naturels résultent, aussi bien que les alcalis artificiels, de l'union de l'ammoniaque avec certains principes oxygénés, et spécialement de l'union de l'ammoniaque avec des alcools, conformément à la théorie générale que nous avons développée.

2. Pour contrôler cette hypothèse et pouvoir l'appliquer strictement à l'étude des alcalis naturels, il faudrait savoir en réaliser la synthèse; c'est en effet ce que nous avons réalisé pour quelques alcalis d'origine animale : la névrine, la glycollamine, la créatine, cités dans le chapitre précédent. Mais il en est autrement de la plupart des alcalis naturels.

En effet, toute synthèse suppose une analyse préalable; pour former un alcali déterminé, il faudrait savoir d'abord quels sont les principes oxygénés qu'on devrait mettre en œuvre, c'est-à-dire avoir déterminé, par l'étude de la décomposition des alcalis naturels, quels en sont les principes constituants.

Or cette étude est à peine ébauchée pour les alcalis naturels les plus importants. Malgré diverses tentatives, souvent très-remar-

quables, nous ne sommes guère plus avancés qu'il y a quarante ans, au moment où la découverte des alcalis organiques a été faite. Cette branche de la science, après avoir pris un développement subit en quelques années, est demeurée depuis lors en arrière de toutes les autres.

3. La seule application générale de la théorie que nous puissions faire jusqu'à ce jour est la suivante : déterminer le genre auquel appartient un alcali naturel. Est-ce un alcali primaire, analogue à l'éthylammine? un alcali secondaire, comparable à la diéthylammine ou à la méthyléthylammine? un alcali tertiaire, de l'ordre de la triéthylammine? est-ce enfin un alcali du 4e genre, assimilable à l'hydrate d'oxyde d'ammonium?

Pour résoudre ces problèmes, il suffit d'employer les mêmes réactions que nous avons développées dans l'étude des alcalis artificiels, c'est-à-dire de faire agir l'alcali naturel que l'on étudie sur l'éther iodhydrique, employé à une, deux, trois reprises successives. L'alcali naturel peut en effet :

1° décomposer l'éther iodhydrique à la façon de la potasse : c'est alors un alcali de la quatrième espèce;

2° Fixer 1 équivalent d'alcool, qui s'ajoute à ses éléments en produisant un alcool du quatrième ordre, incapable lui-même d'éprouver une nouvelle addition. Le principe naturel est alors un alcali tertiaire : telles sont, par exemple, la morphine, la quinine, la cinchonine, la nicotine, etc.;

3° Fixer successivement 2 équivalents d'alcool et pas davantage. C'est alors un alcali secondaire : telles sont la conine et la pipéridine;

4° Enfin fixer successivement 3 équivalents d'alcool : c'est un alcali primaire. Mais aucun alcali naturel ne paraît appartenir à cette catégorie.

On voit que l'on peut, par de telles épreuves, sinon déterminer les principes générateurs d'un alcali naturel, du moins en reconnaître le nombre.

Pour compléter ces notions générales et définir le caractère véritable d'un alcali déterminé, il faut en outre faire intervenir les notions des fonctions complexes, déduites de la théorie des alcalis polyatomiques, et les réactions qui en sont la conséquence immédiate.

§ 2. — **Liste des alcalis végétaux**.

Voici la liste des alcalis végétaux les plus importants, classés d'après leur origine :

Alcalis naturels. — Opium.

Morphine.	$C^{34}H^{19}AzO^{6}$ (alcali tertiaire),
Codéine.	$C^{36}H^{21}AzO^{6}$,
Thébaïne.	$C^{38}H^{21}AzO^{6}$,
Papavérine.	$C^{40}H^{21}AzO^{8}$,
Narcotine.	$C^{44}H^{23}AzO^{14}$.
Narcéine.	$C^{46}H^{29}AzO^{18}$.

Quinquinas.

Quinine.	$C^{40}H^{24}Az^{2}O^{4}$ (alcalis tertiaires),
Quinidine.	
Et quinicine.	
Cinchonine.	$C^{40}H^{24}Az^{2}O^{2}$ (alcalis tertiaires).
Et cinchonidine.	
Aricine.	$C^{46}H^{26}Az^{2}O^{8}$.

Strychnées.

Strychnine.	$C^{42}H^{22}Az^{2}O^{4}$,
Brucine.	$C^{46}H^{26}Az^{2}O^{8}$.

Solanées.

Nicotine.	$C^{20}H^{14}Az^{2}$ (alcali tertiaire).
Atropine.	$C^{34}H^{23}AzO^{6}$,
Solanine.	$C^{86}H^{71}AzO^{32}$.

Ciguë.

Conine.	$C^{16}H^{15}Az$ (alcali secondaire).

Poivres.

Pipéridine.	$C^{10}H^{11}Az$ (alcali secondaire).

Divers.

Harmaline..	$C^{26}H^{14}Az^{2}O^{2}$,
Harmine..	$C^{26}H^{12}Az^{2}O^{2}$,
Aconitine.	$C^{60}H^{47}AzO^{10}$,
Vératrine.	$C^{64}H^{52}Az^{2}O^{16}$,
Colchicine.	$C^{46}H^{31}AzO^{22}$.
Théobromine.	$C^{14}H^{8}Az^{4}O^{4}$,
Caféine.	$C^{16}H^{10}Az^{4}O^{4}$.

§ 3. — Alcalis de l'opium. — Morphine.

1. *Préparation.* — L'opium représente le suc épaissi des capsules du pavot. C'est, en quelque sorte, le minerai dont nous allons extraire la morphine. Pour y parvenir, on délaye l'opium dans l'eau tiède ; une partie (la moitié environ) se dissout ; une autre partie reste à l'état insoluble. Après une macération de plusieurs heures, on filtre la liqueur, qui passe transparente, mais colorée. La morphine, à l'état de sel, demeure dissoute dans la liqueur. On évapore à consistance de sirop, on reprend par l'eau, on filtre de nouveau, on précipite enfin la morphine par le carbonate de soude. La potasse précipiterait également la morphine ; mais un excès de potasse redissout la morphine, ce qui n'arrive pas avec le carbonate de soude ou l'ammoniaque, pourvu que l'on n'emploie pas un très-grand excès de ces substances.

L'alcaloïde de l'opium se présente alors sous une forme pulvérulente et colorée. Il est mêlé avec une matière résineuse et de la narcotine. Le précipité est recueilli et on le fait bouillir dans l'alcool. La morphine est peu soluble à froid dans ce liquide ; mais elle se dissout bien à l'ébullition. Par le refroidissement elle se précipite à l'état cristallin, et on la purifie par des cristallisations successives. On peut la décolorer plus rapidement, en mettant sa solution alcoolique en contact avec un peu de noir animal ; mais il faut faire cette opération avec ménagement de façon à perdre le moins de morphine possible, le noir retenant cet alcali. Quand on veut purifier parfaitement la morphine, on l'engage dans un sel ; par exemple on prépare du chlorhydrate de morphine que l'on fait cristalliser et que l'on décompose ensuite.

2. *Analyse.* — Un procédé rapide de dosage de l'opium consiste à traiter 10 grammes d'opium par 100 grammes d'alcool marquant 75° et employé en plusieurs fois ; on passe à mesure sur un linge fin, on lave le linge avec les dernières parties de l'alcool et l'on ajoute à la liqueur alcoolique 3 centimètres cubes d'ammoniaque. La morphine se précipite peu à peu à l'état cristallin. Au bout de deux jours, on recueille les cristaux sur un filtre taré ; on les lave avec de l'eau, puis avec de l'éther, qui dissout la résine et la narcotine, etc. La morphine reste presque pure. On la sèche, on la pèse.

3. *Propriétés.* — La *morphine* est blanche ; elle cristallise en prismes rhomboïdaux droits ; sa saveur est amère. Elle dévie à gauche le plan de polarisation. Elle peut être fondue sans décomposition. Une

partie de morphine se dissout dans 500 parties d'eau bouillante et 1,000 parties d'eau froide; dans 24 parties d'alcool absolu bouillant. Une fois cristallisée, elle est presque insoluble dans l'éther et les huiles essentielles.

Elle se dissout dans les solutions alcalines. Aussi a-t-on proposé, pour purifier la morphine, de la dissoudre dans une solution de potasse, puis de la précipiter en saturant la potasse; mais cette méthode n'est pas très-bonne et altère la morphine.

4. *Réactions.* — La morphine est très-oxydable; de là diverses réactions caractéristiques. Par exemple, elle réduit l'acide iodique, et l'iode est précipité. Cet iode ne bleuit pas toujours l'amidon, quand le corps oxydant est en excès; cependant on peut isoler l'iode qui a été précipité par la morphine au moyen du sulfure de carbone. Le chlorure d'or est réduit par la morphine : l'or se précipite à l'état métallique.

La même réaction a lieu avec le nitrate d'argent ammoniacal. L'acide nitrique concentré colore la morphine en rouge.

Les persels de fer sont réduits à l'état de protoxyde par la morphine, et la liqueur prend une belle coloration bleue caractéristique.

Le chlore donne une coloration orangée.

La morphine, chauffée avec la potasse à 200°, dégage de la méthylammine.

La morphine est un poison violent, qui agit comme stupéfiant sur le système nerveux.

5. *Sels.* — La morphine se dissout dans les acides, en formant des sels solubles, de même ordre que les sels ammoniacaux, c'est-à-dire sans séparation des éléments de l'eau.

Les sels de morphine sont solubles dans l'eau et l'alcool, mais non dans l'éther. L'ammoniaque, le tannin et le bichlorure de mercure les précipitent de leurs dissolutions.

Le *chlorhydrate de morphine :* $C^{34}H^{19}AzO^{6},HCl + 3H^{2}O^{2}$, cristallise en aiguilles soyeuses, solubles dans 20 parties d'eau froide, 1 partie d'eau bouillante, 6 parties d'alcool ordinaire froid et 10 parties d'alcool bouillant.

L'*acétate de morphine :* $C^{34}H^{19}AzO^{6},C^{4}H^{4}O^{4} + 2H^{2}O^{2}$, est soluble dans 17 parties d'eau froide et 1 partie d'eau bouillante.

Le *sulfate* se dissout dans 2 parties d'eau froide.

6. La *codéine*, $C^{36}H^{21}AzO^{6} + H^{2}O^{2}$, se présente en gros cristaux rhombiques, solubles dans 80 parties d'eau à 15°, fort solubles dans l'alcool et l'éther. Elle bleuit le tournesol.

L'acide nitrique concentré la change en *nitrocodéine;* le brome

forme la *codéine monobromée;* les solutions alcooliques d'iode et de codéine étant mélangées, déposent un *iodure* en magnifiques cristaux :

$$2C^{36}H^{21}AzO^{6}, 3I^{2}.$$

§ 4. — **Narcotine.**

1. *Préparation.* — La narcotine, $C^{44}H^{23}AzO^{14}$, s'obtient en traitant par l'acide chlorhydrique le marc d'opium épuisé par l'eau; on précipite par le carbonate de soude et l'on fait recristalliser dans l'alcool, en présence d'un peu de noir animal.

2. *Propriétés.* — La narcotine se présente en belles aiguilles cristallines, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, très-solubles dans l'éther. Elle est lévogyre.

3. *Réactions.* — Traitée par l'acide nitrique étendu, ou par un mélange d'acide sulfurique et de bioxyde de manganèse, elle donne naissance à la *cotarnine*, $C^{24}H^{13}AzO^{6}$, et à la *méconine*, $C^{20}H^{10}O^{8}$, sorte d'alcool à fonction mixte, qui semble l'anhydride d'un alcool complexe, $C^{20}H^{12}O^{10}$:

$$C^{44}H^{23}AzO^{14} = C^{24}H^{13}AzO^{6} + C^{20}H^{10}O^{8};$$

Une oxydation plus avancée engendre l'acide *opianique* $C^{20}H^{10}O^{10}$ (aldéhyde de l'alcool $C^{20}H^{12}O^{10}$),

$$C^{44}H^{23}AzO^{14} + O^{2} = C^{24}H^{13}AzO^{6} + C^{20}H^{10}O^{10};$$

puis enfin l'acide *hémipinique*, $C^{20}H^{10}O^{12}$ (acide dérivé du même alcool).

4. D'après ces faits, la narcotine peut être regardée comme un alcali dérivé de l'alcool, $C^{20}H^{12}O^{10}$, et de la cotarnine.

On peut même pénétrer plus avant dans sa constitution. En effet, la méconine, traitée par l'acide iodhydrique, fournit $2C^{2}H^{3}I$; c'est donc un éther diméthylique, dérivé sans doute d'un anhydride, $C^{16}H^{6}O^{8}$, qui répondrait à un alcool acide $C^{16}H^{8}O^{10}$. L'oxydation de cet alcool devrait fournir un acide, $C^{16}H^{6}O^{12}$, apte à son tour à se décomposer en acides carbonique et dioxybenzoïque (ou isomères), $C^{14}H^{6}O^{8}$.

Or l'oxydation directe de la méconine fournit l'acide hémipinique, signalé plus haut et que l'acide iodhydrique dédouble à son tour en éther méthyliodhydrique, acide carbonique, et en *acide dioxybenzoïque :*

$$C^{20}H^{10}O^{12} + 2HI = 2C^{2}H^{3}I + C^{14}H^{6}O^{8} + C^{2}O^{4};$$

Ce qui est conforme aux prévisions précédentes.

Reste à éclaircir la constitution de la cotarnine. Cet alcali, d'autre part, se dédouble sous l'influence de l'acide nitrique en *méthylammine* et *acide cotarnique*, bibasique :

$$C^{24}H^{13}AzO^{6} + 2H^{2}O^{2} = C^{2}H^{5}Az + C^{22}H^{12}O^{10}.$$

L'acide cotarnique, étant bibasique, doit jouer encore le rôle d'alcool monoatomique d'après sa composition. Il dérive sans doute d'un carbure benzénique, tel que $C^{22}H^{16}$; sa fonction d'alcool explique son association avec la méthylammine pour former la cotarnine; celle-ci à son tour, unie avec la méconine, de la même manière que l'éther glycolique avec l'ammoniaque, engendre la narcotine.

On peut donc regarder comme prochaine la synthèse de cet alcali. Mais on voit combien sont compliquées les recherches analytiques qui tendent à en établir la constitution. Ces détails mettent dans tout leur jour la nature complexe des alcalis naturels et leur formation méthodique, à partir de l'ammoniaque et des corps oxygénés.

§ 5. — Alcalis des quinquinas : Quinine.

1. La quinine, $C^{40}H^{24}Az^{2}O^{4}$, est contenue dans les écorces des quinquinas gris, rouge, jaune. Les quinquinas jaunes renferment surtout de la quinine; les quinquinas rouges, de la quinine et de la cinchonine; les quinquinas gris, surtout de la cinchonine; et enfin les quinquinas blancs, de l'aricine et presque pas de quinine et de cinchonine.

Les écorces les plus riches (*calisaya*, *pitayo*) contiennent 3 et 4 pour 100 de quinine; on exploite des écorces qui en renferment seulement 1 pour 100.

2. *Préparation.* — Pour préparer la quinine on prend du quinquina jaune et on le réduit en poudre grossière. On traite ensuite la masse par 8 à 10 parties d'eau acidulée, renfermant 12 pour 100 d'acide sulfurique. Dans le quinquina, la quinine se trouve sous forme insoluble, unie à des acides analogues au tannin : ceux-ci cèdent facilement la base à un acide minéral, à l'acide sulfurique étendu par exemple, et il se forme du sulfate de quinine soluble, mélangé avec un grand nombre de matières étrangères.

On filtre la liqueur acide sur une toile, et on ajoute peu à peu un lait de chaux, jusqu'à ce que la liqueur soit devenue franchement alcaline. On filtre et on recueille le précipité, qui est un mélange de quinine et de cinchonine devenues libres, de sulfate de chaux, de matière colorante, etc.

Pour isoler la quinine, on dessèche le précipité et on le traite à chaud par les huiles fixes de schiste ou de pétrole, qui lui enlèvent la quinine.

On fait ensuite bouillir ces huiles avec l'acide sulfurique étendu, qui redissout la quinine. On évapore et on obtient un résidu cristallin de sulfate de quinine. Ce sel n'est pas pur ; il est coloré et il est mêlé de sulfate de cinchonine et de quelques autres corps.

Afin de l'avoir parfaitement blanc, il faut le dissoudre dans l'eau ou dans l'alcool en présence du noir animal, employé avec ménagement. Le sulfate de quinine, moins soluble à froid qu'à chaud, se précipite sous forme d'aiguilles brillantes. Le sulfate de cinchonine reste dans les eaux mères, dont on peut l'extraire par la concentration.

Pour isoler la quinine, il suffit d'ajouter de l'ammoniaque à une solution aqueuse de sulfate de quinine : la quinine se précipite sous forme caséeuse.

3. *Analyse.* — Voyons maintenant comment, étant donné un quinquina, on peut essayer la quantité de quinine qu'il contient.

On prend 10 grammes de ce quinquina, choisis de manière à faire un échantillon moyen; on les pile ; on les met dans un entonnoir fermé avec du coton, et on les traite en plusieurs fois par l'alcool étendu de 1/10 d'eau en volume ; on lessive, jusqu'à ce que les liqueurs passent incolores, mais de façon à ne pas employer plus de 100 à 150 grammes de liquide.

On obtient ainsi les sels de quinine en solution ; on ajoute un peu de chaux, ce qui précipite diverses résines et matières colorantes ; tandis que la quinine reste dissoute dans l'alcool. On sature la liqueur alcoolique par l'acide sulfurique dilué, en léger excès, et on la concentre à 1/5 au bain-marie. Il se forme un dépôt de matières résineuses, par suite du départ de l'alcool. On filtre, on lave avec quelques gouttes d'eau; le tout est mis dans un petit flacon et traité par l'éther et un peu d'ammoniaque. La quinine mise en liberté se dissout dans l'éther, à peu près à l'état de pureté.

On décante l'éther, on l'évapore et on obtient ainsi une matière qui représente la quinine brute, contenue dans l'écorce de quinquina. On la sèche à la température ordinaire et on la pèse. Pour plus d'exactitude, on traite de nouveau la masse pesée par l'éther, qui dissout très-bien la quinine et la quinicine et très-peu la cinchonine.

On évapore l'éther, on sature exactement le résidu par l'acide sulfurique étendu (dont le poids doit être calculé d'après celui des alcalis bruts) ; on ajoute un peu d'alcool et on évapore avec ménagement; le sulfate de quinine cristallise, tandis que le sulfate de quinicine est incristallisable.

Cette méthode est délicate et demande une main exercée; mais elle fournit des résultats assez exacts.

4. *Propriétés.* — La quinine est blanche, pulvérulente, généralement amorphe; cependant si la précipitation se fait très-lentement, elle se présente sous forme de petits cristaux renfermant $3H^2O^2$ de cristallisation. Elle est très-amère et lévogyre.

La quinine se dissout dans 480 parties d'eau à 19° et dans 200 parties d'eau bouillante; elle est très-soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, les huiles de schiste, les huiles essentielles, les huiles grasses.

5. *Réactions.* — Voici quelques-uns des phénomènes qu'elle éprouve sous l'influence des oxydants.

La quinine n'est pas sensiblement colorée par l'acide nitrique. Elle n'est pas colorée par l'acide sulfurique concentré et froid.

Le chlore donne une coloration rosée, qui devient bientôt d'un rouge plus foncé. Si l'on prend du sulfate de quinine et qu'on y ajoute successivement de l'eau de chlore et de l'ammoniaque, on obtient une coloration verte très-caractéristique.

Le chlore et le prussiate jaune produisent une coloration rouge intense, peu durable.

Les sels de quinine sont remarquables par leur fluorescence : leur solution, vue sous une incidence rasante, présente une belle coloration bleuâtre et caractéristique.

6. *Sels.* — Avec les acides, la quinine donne deux séries de sels, les uns neutres, les autres acides :

Chlorhydrates.	$C^{40}H^{24}Az^2O^4, 2HCl$,
	$C^{40}H^{24}Az^2O^4, HCl$,
Sulfate de quinine dit neutre. . .	$C^{40}H^{24}Az^2O^4, SO^3, HO$,
Sulfate de quinine dit acide. . .	$C^{40}H^{24}Az^2O^4, S^2O^6, H^2O^2$.

Les sels de quinine sont précipités par les carbonates alcalins, les alcalis et le tannin.

7. Le *sulfate de quinine ordinaire*, $C^{40}H^{24}Az^2O^4, SO^4H$, se présente en aiguilles légères, minces et flexibles, dont la forme est celle du prisme rhomboïdal oblique. Il renferme 7HO de cristallisation. Il se dissout dans 740 parties d'eau à 13° et dans 30 parties d'eau bouillante, dans 60 parties d'alcool ordinaire froid; il est insoluble dans l'éther ou le chloroforme. Le sulfate avec excès d'acide est plus soluble (11 parties d'eau à 13°).

Le sulfate de quinine est souvent sophistiqué; on le mélange à de la salicine, à de l'acide borique, à du sulfate de chaux, à du sucre, à

de l'acide stéarique, à du sulfate de cinchonine, etc. Voici comment on reconnaît ces falsifications :

1° La salicine sera décélée par l'acide sulfurique concentrée : une goutte de cet acide donne une coloration rouge sang.

2° Le sulfate de chaux sera mis en évidence par son insolubilité dans l'alcool bouillant, qui dissout la quinine. On peut encore le reconnaître, ainsi que toute matière minérale, par l'incinération.

3° Pour reconnaître la mannite et le sucre, on dissout le sulfate de quinine dans l'eau ; on ajoute de la baryte en excès, ce qui précipite l'acide sulfurique et la quinine. On filtre ; un courant d'acide carbonique précipite la baryte en excès. On évapore à sec, après filtration. Le résidu doit être nul, s'il n'y a pas de mannite ou de sucre.

4° Les corps gras seront manifestés en dissolvant le sulfate de quinine dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique. On fait bouillir : par refroidissement les corps gras surnagent à la surface du liquide.

5° Pour constater la présence de la cinchonine, on prend 1 gramme de sulfate de quinine, on le met dans un tube à essai, on verse dans ce tube 12 c. c. d'éther lavé à l'eau (on le lave pour qu'il soit exempt d'alcool); on ajoute 2 c. c. d'ammoniaque, qui s'empare de l'acide et précipite la quinine. Cette quinine se dissout dans l'éther; la cinchonine qui y est insoluble apparaît entre la couche éthérée et la couche ammoniacale, sous forme floconneuse. Généralement le sulfate de quinine renferme un peu de cinchonine, en raison de son mode de préparation. On admet une tolérance de 1 à 2 centièmes, proportion qui donne lieu seulement à une légère couche floconneuse.

8. *Cinchonine*, $C^{40}H^{24}Az^2O^2$. La cinchonine, ou plutôt son sulfate, se rencontre comme produit accessoire dans les caux mères du sulfate de quinine. Cette base et ses sels cristallisent mieux que la quinine et ses sels.

La cinchonine se présente en beaux prismes rectangulaires obliques. Elle se dissout dans 7,000 parties d'eau froide, dans 4,000 parties d'eau bouillante, dans 400 parties d'alcool ordinaire froid et 110 parties d'alcool bouillant, dans 600 parties d'éther froid, dans 40 parties de chloroforme.

Elle est dextrogyre, amère, fébrifuge, quoiqu'à un moindre degré que la quinine Chauffée, elle fond à 165°, et peut être sublimée en partie. Elle est biacide comme la quinine.

Elle en diffère par 2 équivalents d'oxygène. On a réussi en effet à obtenir une *oxycinchonine*; mais ce corps est isomère, non identique avec la quinine.

§ 6. — Alcalis des strychnées. — Strychnine.

1. La préparation de la strychnine est comparable à celle de la quinine. On écrase la noix vomique, ou la fève de Saint-Ignace, mêlée de chaux en poudre, et on la traite par les huiles fixes de schiste et de pétrole, ou mieux par les alcools amyliques bruts. On agite ces huiles avec l'acide sulfurique étendu; on fait concentrer la liqueur : le sulfate de strychnine cristallise. Les sels de brucine et d'igasurine restent dans les eaux mères. Le premier sulfate, décomposé par l'ammoniaque, fournit la strychnine, $C^{42}H^{22}Az^2O^4$.

2. Elle cristallise en octaèdres rectangulaires droits. Elle est presque insoluble dans l'eau (7,000 parties à 10°) et peu soluble dans l'alcool froid (1,200 parties). Elle donne à l'eau une amertume extrême; il suffit d'une dose de 1 à 2 milligrammes dans 1 litre d'eau pour que cette amertume soit sensible. Elle dévie à gauche le plan de polarisation ; elle est soluble dans les essences et dans les huiles essentielles, insoluble dans l'éther.

L'amertume extraordinaire de la strychnine a été employée pour remplacer le houblon dans la fabrication de la bière; mais cette falsification a été la cause d'accidents graves, car la strychnine est un des poisons les plus actifs que l'on connaisse.

3. L'acide nitrique colore la strychnine en jaune; mais il est probable que cette faible coloration est due à la présence de quantités pour ainsi dire impondérables de brucine. Celles-ci se colorent en rouge intense par le même réactif.

Le chlore donne avec une solution d'un sel de strychnine un précipité insoluble ; cette réaction permet de reconnaître des traces de strychnine. Sous l'influence des agents oxydants, la strychnine prend une couleur bleue violacée; l'expérience se fait avec le bioxyde de plomb ou de manganèse et l'acide sulfurique; ou bien avec ce dernier acide et le bichromate de potasse. Sous l'influence d'un excès de réactif, la coloration passe au rouge.

Le tannin précipite les sels de strychnine. Traitée par l'iode la strychnine forme un iodure :

$$2C^{42}H^{22}Az^2O^4, 3I^2$$

qui se présente en beaux cristaux.

3. Les sels de strychnine cristallisent facilement. Le *sulfate de strychnine* a pour formule :

$$C^{42}H^{22}Az^2O^4, SO^4H.$$

Il est assez soluble dans l'eau.

4. La *brucine*, $C^{46}H^{26}Az^2O^8$, cristallise en prismes obliques à base rhombe. Elle dévie à gauche le plan de polarisation. Elle est caractérisée par la belle coloration rouge qu'elle donne avec l'acide nitrique. L'addition du chlorure stanireux change cette couleur en violet.

La brucine est un dérivé méthylique; car elle fournit de l'éther méthylnitreux sous l'influence de l'acide nitrique.

§ 7. — Alcalis des solanées. — Nicotine : $C^{20}H^{14}Az^2$.

1. La nicotine existe dans le tabac (*nicotiana tabacum*), qui lui doit ses propriétés. On l'extrait en mettant à digérer le tabac avec de l'eau; on évapore jusqu'à consistance d'extrait, et l'on reprend par l'alcool. On agite ensuite avec la potasse et l'éther : la nicotine reste dissoute dans l'éther, tandis que la potasse et divers corps étrangers demeurent dans l'eau. On décante l'éther et on l'agite avec de l'acide oxalique en poudre : on forme de l'oxalate de nicotine, insoluble dans l'éther, qui se sépare. On agite de nouveau le sel formé avec la potasse et l'éther, qui redissout la nicotine rendue libre. On distille alors la solution éthérée dans un courant d'hydrogène, et l'on maintient le résidu à 140° au bain d'huile, dans ce courant gazeux, évitant tout accès de l'air, qui altère la nicotine; on porte enfin la température jusqu'à 250° : la nicotine distille.

2. La nicotine se présente sous forme huileuse, incolore quand elle est récemment préparée, mais presque toujours colorée en brun, par suite d'une altération qu'elle subit à l'air et à la lumière.

Elle bout vers 245°, et commence à se décomposer un peu au-dessus de cette température : c'est pourquoi il est nécessaire de la distiller sous faible pression et dans un courant d'hydrogène.

Elle est plus dense que l'eau : 1,027 à 15°. Elle est très-soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, etc.

Elle est fortement alcaline. Sa saveur et son odeur sont fortes et vireuses. La nicotine est un caustique très-puissant et un poison violent.

3. La nicotine est tout à fait comparable à l'ammoniaque pour ses propriétés chimiques, et elle donne des sels entièrement analogues aux sels ammoniacaux, si ce n'est qu'ils sont biacides :

$$C^{20}H^{14}Az^2.2HCl.$$

Ces sels sont très-solubles et cristallisent difficilement.

Avec le bichlorure de platine et l'acide chlorhydrique, on obtient un *chlorure double de platine et de nicotine* cristallisé, entièrement analogue avec le chlorure double de platine et d'ammoniaque.

La nicotine donne, avec les sels de cuivre, un précipité verdâtre, qui se redissout dans un excès de nicotine, mais beaucoup moins facilement que dans un excès d'ammoniaque. Avec les sels de zinc, elle forme un précipité blanc, soluble dans un excès de réactif; avec les sels de plomb, un précipité identique à celui qu'on obtient par l'ammoniaque.

§ 8. — **Atropine. — Solanine.**

1. On extrait des solanées divers autres alcalis, qui ne paraissent avoir aucune parenté avec la nicotine.

L'*atropine*, $C^{34}H^{23}AzO^{6}$, existe dans les diverses parties de la belladone (*atropa belladona*). Pour la préparer on réduit en poudre la racine sèche et on la fait digérer avec de l'alcool; on exprime, on passe, on ajoute de la chaux éteinte; on filtre, on acidule légèrement la liqueur par l'acide sulfurique, on filtre de nouveau, on évapore au tiers; on concentre à une douce chaleur, puis on ajoute du carbonate de potasse, à peu près jusqu'à cessation de réaction acide; on filtre encore et l'on ajoute une nouvelle dose de carbonate de potasse, pour précipiter l'atropine.

Le dépôt est séché et repris par l'alcool très-fort; traitée par le noir animal, la liqueur, mêlée avec 5 à 6 volumes d'eau, laisse déposer peu à peu l'atropine cristallisée.

2. L'atropine est très-vénéneuse. Elle dilate la pupille. Elle se dissout dans 280 parties d'eau froide, dans 63 parties d'alcool froid, dans 3 parties de chloroforme. Elle est fort altérable, sous l'influence de l'air et de la lumière.

3. Traitée par les agents oxydants, elle fournit de l'aldéhyde benzoïque et de l'acide benzoïque. Elle se dédouble sous l'influence de l'acide chlorhydrique concentré en *acide tropique*, $C^{18}H^{10}O^{6}$, et *tropine*, nouvelle base, $C^{16}H^{15}AzO^{2}$:

$$C^{34}H^{23}AzO^{6} + H^{2}O^{2} = C^{18}H^{10}O^{6} + C^{16}H^{15}AzO^{2}.$$

4. La *solanine*, $C^{86}H^{71}AzO^{32}$, existe dans les baies de la morelle, de la douce-amère, de la pomme de terre; dans les rameaux étiolés de cette dernière, etc. Pour la préparer on traite ceux-ci par l'acide

sulfurique dilué; on précipite par l'ammoniaque et l'on fait cristalliser dans l'alcool.

La solanine se dédouble sous l'influence des acides étendus, en *glucose* et *solanidine :*

$$C^{86}H^{71}AzO^{32} + 3H^2O^2 = 3C^{12}H^{12}O^{12} + C^{50}H^{41}AzO^2.$$

§ 9. — Alcalis de la ciguë. — Conine : $C^{16}H^{15}Az$.

1. La conine ou conicine existe dans tous les organes de la grande ciguë (*conium maculatum*). Pour l'obtenir on distille les fruits écrasés, avec une solution étendue de soude ; on neutralise la liqueur distillée par l'acide sulfurique étendu.

On évapore ce sirop, et l'on reprend par un mélange d'alcool et d'éther. On chasse l'éther et l'alcool, puis on distille le sulfate de conine avec une solution concentrée de soude. La conine distille avec l'eau, dans laquelle elle est peu soluble ; on la sépare, on la sèche sur la chaux caustique et on la rectifie dans une atmosphère d'hydrogène.

2. Dans ces derniers temps on a réussi à obtenir un alcali identique ou isomère avec la conine, par la réaction de l'ammoniaque sur un aldéhyde butylique :

$$2C^8H^8O^2 + AzH^3 - 2H^2O^2 = C^{16}H^{15}Az.$$

3. La conine est un liquide limpide, oléagineux, nauséabond, d'une densité de 0,89. Elle bout à 212°. Elle dissout à froid le tiers de son poids d'eau, et se dissout dans 100 parties d'eau. Elle se mêle avec l'alcool, l'éther, etc. C'est un alcali assez puissant. Son chlorhydrate, $C^{16}H^{15}Az,HCl$, cristallise. L'air la résinifie.

4. Traitée par l'acide nitreux, la conine forme un dérivé, $C^{16}H^{16}Az^2O^2$, que l'acide phosphorique anhydre détruit avec formation de *conylène*, $C^{16}H^{14}$: c'est un carbure qui bout à 126°.

5. Les fruits de ciguë renferment un autre alcali, la *conhydrine*, $C^{16}H^{17}AzO^2$, qui renferme, en plus que la conine, les éléments de l'eau, H^2O^2. Elle est cristallisable et distille après la conine, dans la préparation de celle-ci. Elle fond à 120° et bout à 226°. L'acide phosphorique anhydre la dédouble en conine et eau.

§ 10. — Alcalis divers.

1. *Pipéridine.* — Diverses espèces de poivres, lavés à l'eau froide,

puis traités par l'alcool, avec addition de chaux, fournissent un principe cristallisable, le *pipérin*, $C^{34}H^{19}AzO^6$. Le pipérin, distillé avec les acides concentrés, se dédouble en *pipéridine*, $C^{10}H^{11}Az$, et acide *pipérique*, $C^{24}H^{10}O^8$:

$$C^{34}H^{19}AzO^6 + H^2O^2 = C^{10}H^{11}Az + C^{24}H^{10}O^8.$$

La pipéridine est un liquide limpide, bouillant à 106°. C'est un alcali secondaire, formant des sels bien définis.

2. *Vératrine :* $C^{64}H^{52}Az^2O^{16}$. — Cette base se rencontre dans la cévadille et dans l'ellébore blanc. Elle forme des prismes rhomboïdaux, efflorescents, très-solubles dans l'alcool et l'éther, insolubles dans l'eau. C'est une substance âcre et sternutatoire.

3. *Caféine* ou *théine :* $C^{16}H^{10}Az^4O^4 + H^2O^2$. — La caféine existe dans le thé, le café, l'*ilex paragayensis*, le guarana (*paullinia sorbilis*), etc.

Pour la préparer, on mélange 2 parties de chaux éteinte avec 10 parties de café en poudre, et l'on épuise par l'alcool. On distille ; on ajoute de l'eau au résidu, ce qui sépare une huile. La liqueur aqueuse concentrée fournit la caféine, que l'on fait recristalliser en présence du noir animal.

La caféine forme de belles aiguilles, brillantes et légères. Elle fond à 178°, puis se sublime. Elle se dissout dans 93 parties d'eau à 12°, dans 25 parties d'alcool ordinaire à 20°, dans 300 parties d'éther à 12°, dans 9 parties de chloroforme, etc. Elle forme des sels définis. La potasse en fusion en dégage de la méthylammine, C^2H^5Az.

La caféine semble appartenir au groupe des dérivés uriques.

4. *Théobromine :* $C^{14}H^8Az^4O^4$. — Cet alcali, qui diffère de la caféine par C^2H^2, se trouve dans le cacao (*theobroma cacao*). Pour l'obtenir on précipite l'extrait aqueux de cacao par l'acétate de plomb, ce qui sépare divers corps étrangers; la liqueur, filtrée, débarrassée de plomb par l'hydrogène sulfuré, est évaporée et le résidu repris par l'alcool bouillant : la théobromine cristallise.

Ce corps est soluble dans 1,600 parties d'eau froide et 55 parties d'eau chaude, dans 1,460 parties d'alcool froid ; presque insoluble dans l'éther. Il forme des sels peu stables.

LIVRE SEPTIÈME

CHAPITRE UNIQUE

RADICAUX MÉTALLIQUES COMPOSÉS.

§ 1. — **Leur constitution.**

1. Il existe un grand nombre de composés artificiels, renfermant des métaux associés au carbone et à l'hydrogène : ce sont les *radicaux métalliques composés*, ainsi nommés parce que beaucoup d'entre eux jouent dans leurs réactions un rôle analogue à celui des métaux simples qui entrent dans leur constitution.

Tel est le stannéthyle, C^4H^5Sn, corps comparable à l'étain : il forme de même un oxyde salifiable, un sulfure, un chlorure, etc., tous corps assimilables aux composés formés par l'étain, aussi bien par leur formule que par leurs propriétés :

Sn^2.	$(C^4H^5Sn)^2$,
Sn^2O^2.	$(C^4H^5Sn)^2O^2$ —$(C^4H^5Sn)^2O^3$, S^2O^6,
Sn^2S^2.	$(C^4H^5Sn)^2S^2$
Sn^2Cl^2.	$(C^4H^3Sn)^2Cl^2$.

Tous les métaux peuvent concourir à former de semblables radicaux, aussi bien que l'arsenic, le phosphore, le sélénium et même le soufre ; tous les corps simples y jouent un rôle, à l'exception de l'oxygène.

Aussi connaît-on 50 ou 60 radicaux composés, sinon davantage ; ce sont pour la plupart de véritables métaux composés et qui se comportent comme tels, toutes les fois que l'on ne fait pas agir sur eux des influences telles que la chaleur rouge, les oxydants très-énergiques, etc., capables de détruire le système et d'en séparer les éléments. Mais les effets produits par de telles influences éta-

blissent une différence complète entre les radicaux composés et les éléments véritables.

Examinons les lois de leur formation.

2. Les radicaux métalliques composés appartiennent à deux groupes distincts, selon qu'ils dérivent d'un hydrure métallique, envisagé comme type fondamental :

$$\text{Telluréthyle.} \ldots \ldots \left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \end{matrix}\right\} H^2Te^2 \text{ ou } (C^4H^5)^2Te^2, \text{ dérivé de } H^2Te^2;$$

ou bien d'un carbure d'hydrogène, envisagé comme type fondamental :

$$\text{Chlorure d'argentacétyle} \ldots \ldots \quad (C^4H^3)H \ldots \ldots \quad (C^4HAg^2)Cl.$$

La théorie de ces derniers radicaux ayant été présentée dans le chapitre de l'acétylène (p. 40), nous n'y reviendrons pas.

3. Soit donc le 1er groupe. En général, on peut admettre qu'à tout chlorure métallique correspond un hydrure, réel ou supposé, qui en diffère par la substitution de l'hydrogène au chlore. De cet hydrure dérivent les radicaux, suivant les mêmes types de formules qui nous ont servi à dériver les alcalis de l'ammoniaque.

Soit donc un hydrure renfermant 1, 2, 3, *n* équivalents d'hydrogène : on pourra lui associer 1, 2, 3, *n* équivalents d'un alcool avec séparation de 1, 2, 3, *n* H^2O^2.

L'hydrogène telluré, H^2Te^2, engendre ainsi 2 dérivés métalliques :

$$H^2Te^2 + C^4H^6O^2 - H^2O^2 = C^4H^6Te^2,$$
$$H^2Te^2 + 2C^4H^6O^2 - 2H^2O^2 = C^8H^{10}Te^2.$$

En d'autres termes, les radicaux sont les *éthers des hydrures métalliques*.

4. *Formules.* — On peut exprimer la constitution de ces dérivés par des formules abrégées, comme on fait pour les alcalis, soit en remplaçant l'eau dans les alcools par un volume égal de vapeur de l'hydrure :

$$C^4H^4(H^2O^2) \ldots \ldots \ldots \quad C^4H^4(H^2Te^2),$$
$$\left.\begin{matrix} C^4H^4(H^2O^2) \\ C^4H^4(H^2O^2) \end{matrix}\right\} \ldots \ldots \ldots \left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \end{matrix}\right\} H^2Te^2;$$

soit en remplaçant l'hydrogène de l'hydrure par un nombre égal d'équivalents du radical fictif qui répond à l'alcool :

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} Te^2 \qquad \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\} Te^2 \qquad \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} Te^2.$$

5. *Radicaux-alcalis.* — Les éthers dérivés des hydrures d'antimoine, SbH^3, d'arsenic, AsH^3, et de phosphore, PH^3, c'est-à-dire des hydrures comparables à l'ammoniaque, méritent une attention particulière, attendu qu'ils peuvent jouer à la fois le rôle de radical métallique, susceptible de se combiner avec l'oxygène, le chlore, etc. :

$$(C^4H^5)PCl^2;\ (C^4H^5)^3PO^2,$$

et le rôle d'alcali, susceptible de s'unir avec les hydracides :

$$(C^4H^5)^3P,\ HCl.$$

6. *Radicaux saturés et radicaux incomplets.* — Ce n'est pas la seule distinction que la théorie conduise à faire parmi les radicaux. On sait qu'un même métal peut former plusieurs chlorures inégalement saturés :

$$Sn^2Cl^2;\qquad Sn^2Cl^4.$$

De ces chlorures et des hydrures théoriques qui y correspondent, on peut dériver des radicaux métalliques corrélatifs :

$$Sn^2(C^4H^5)^2;\ Sn^2(C^4H^5)^4.$$

Dans la série des chlorures d'étain, le dernier seul est saturé. Le premier est un composé incomplet qui peut gagner encore 2 équivalents de chlore, de brome, d'iode, et en principe 2 équivalents d'un élément quelconque, ou d'un groupement qui en joue le rôle.

Eh bien ! il en est de même dans la série des radicaux métalliques composés. Le dernier radical stannique signalé ci-dessus est un corps saturé et qui ne peut plus être modifié par addition, quoiqu'il soit susceptible d'être modifié par substitution. L'autre radical, au contraire, est un corps incomplet qui peut gagner, par addition, 1, 2 équivalents d'un élément quelconque, tel que le chlore, le brome, l'oxygène, etc., jusqu'à ce qu'il ait atteint le terme d'une saturation complète. De là résulte une étrange variété de composés complexes, tels que les suivants, relatifs aux radicaux arséniés, qui comprennent tous les cas fondamentaux de la théorie :

Chlorure d'arsenic saturé.	$AsCl^5$	$AsCl^3$ trichlorure.
. . . .		AsH^3 hydrure.
Chlorure de tétraméthylarsenium. . .	$As(C^2H^3)^4Cl$	
Chlorure de triméthylarsine.	$As(C^2H^3)^3Cl^2$	$As(C^2H^3)^3$ radical et alcali.
Chlorhydrate de triméthylarsine. . . .	$As(C^2H^3)^3HCl$	

Perchlorure d'arsenidiméthyle.. . . .	$As(C^2H^3)^2Cl^3$	$As(C^2H^3)^2Cl$ protochlorure.
. . . .		$As(C^2H^3)^2$ [$As(C^2H^3)^2$] radical.
Perchlorure d'arsenimonométhyle. . .	$As(C^2H^3)Cl^4$	$As(C^2H^3)Cl^2$ protochlorure.
. . . .		$As(C^2H^3)$ radical.

On voit comment les propriétés des radicaux composés, leur capacité de saturation spécialement, dépendent des propriétés des corps simples générateurs; mais je n'insisterai pas davantage sur ces subtiles théories.

7. *Formation.* — Les radicaux peuvent être formés par deux méthodes générales, savoir :

1° La réaction du métal, pur ou allié au sodium, sur un éther iodhydrique, voire même chlorhydrique :

$$2C^4H^5I + Sn^2 = (C^4H^5Sn)^2 + Sn^2I^2;$$

2° La réaction du métal sur le zinc-éthyle :

$$(C^4H^5Zn)^2 + Hg^2 = (C^4H^5Hg)^2 + Zn^2,$$

ou la réaction du chlorure du métal sur le zinc-éthyle :

$$3C^4H^5Zn + AsCl^3 = (C^4H^5)^3As + 3ZnCl.$$

8. *Décomposition.* — Réciproquement, les radicaux, traités par l'iode ou par le chlore, reproduisent, soit immédiatement, soit après quelques transformations intermédiaires, les éthers générateurs :

$$(C^4H^5Zn)^2 + 2I^2 = 2C^4H^5I + 2ZnI.$$

Traités par les hydracides concentrés, ou même par l'eau, ils régénèrent souvent des carbures d'hydrogène :

$$(C^4H^5Zn)^2 + 2HCl = 2C^4H^6 + 2ZnCl.$$

Retraçons l'histoire de quelques radicaux, envisagés comme types de tous les autres.

§ 2. — **Zinc-éthyle** : $(C^4H^5Zn)^2$.

1. *Préparation.* — On prépare ce composé par la réaction du zinc sur l'éther iodhydrique. 400 grammes dudit éther et 300 grammes de zinc en tournure bien desséchée, sont introduits dans un ballon séché avec soin et rempli d'acide carbonique sec; on ajoute 30

grammes environ d'un alliage de zinc et de sodium, destiné à amorcer la réaction. Le ballon est mis en communication avec un réfrigérant de Liebig ascendant et il est chauffé au bain-marie, jusqu'à ce que le zinc soit dissous.

On incline alors le réfrigérant en sens contraire et l'on distille à feu nu, en recueillant le zinc-éthyle dans une cornue tubulée remplie à l'avance d'acide carbonique bien desséché ; on maintient un courant lent de ce gaz pendant toute la distillation. Puis on rectifie le produit vers 115-120°, toujours en évitant avec le plus grand soin l'accès de l'oxygène et l'humidité.

On conserve le produit dans de petits ballons scellés et on le manie seulement dans une atmosphère d'acide carbonique ou d'hydrogène.

2. *Propriétés.* — Le zinc-éthyle est un liquide incolore, mobile, très-réfringent, doué d'une odeur pénétrante; il est spontanément inflammable au contact de l'air, avec production d'une flamme verdâtre et d'une épaisse fumée blanche. Sa densité à 8° est 1,182.

Il bout à 118°. Sa formule représente 4 volumes de vapeur, soit 2 volumes pour C^4H^5Zn.

Il se mêle à l'éther ordinaire et aux carbures d'hydrogène en toutes proportions ; mais la plupart des autres liquides le décomposent.

3. *Réactions des corps simples.* — 1° L'action brusque de l'oxygène enflamme le zinc-éthyle. Mais l'action lente de ce gaz sur le zinc-éthyle dissous dans l'éther forme l'*oxyde de zinc-éthyle*, $C^4H^5ZnO^2$, composé blanc, amorphe, que l'eau transforme en alcool et hydrate de zinc :

$$C^4H^5ZnO^2 + H^2O^2 = C^4H^6O^2 + ZnO, HO.$$

2° Le soufre transforme de même le zinc-éthyle en un *sulfure*, $C^4H^5ZnS^2$, précipité blanc, identique avec l'*éthylsulfure de zinc*, qui dérive du mercaptan (p. 191).

3° Le chlore, le brome, l'iode, par une action lente et ménagée, engendrent les *éthers chlorhydrique*, *bromhydrique*, *iodhydrique* :

$$(C^4H^5Zn)^2 + 2Cl^2 = 2C^4H^5Cl + 2ZnCl.$$

4° Les métaux alcalins décomposent le zinc-éthyle et en déplacent le zinc, avec formation de radicaux correspondants, tels que C^4H^5Na.

4. *Réactions des chlorures.* — Les chlorures métalliques et généralement les chlorures à réaction acide (phosphore, arsenic, silicium, etc.) décomposent le zinc-éthyle, avec production de chlorure de zinc et d'un radical composé dérivé du nouveau métal, soit :

Le mercuréthyle. . . . . $(C^4H^5Zn)^2 + 2HgCl = (C^4H^5Hg)^2 + 2ZnCl,$
Le silicium éthyle. . . . . . . $2(C^4H^5Zn)^2 + SiCl^4 = (C^4H^5)^4Si + 4ZnCl.$

Parfois une partie du métal se sépare, le radical nouveau correspondant à un sous-chlorure. Tel est le plombéthyle :

$$2(C^4H^5Zn)^2 + 4\,PbCl = (C^4H^5)^4Pb^2 + Pb^2 + 4\,ZnCl.$$

5. *Réactions de l'eau et des hydracides.* — Le zinc-éthyle est immédiatement décomposé, avec formation d'oxyde (ou de chlorure) de zinc et d'hydrure d'éthylène :

$$(C^4H^5Zn)^2 + H^2O^2 = 2C^4H^6 + 2ZnO.$$

6. Une réaction analogue s'exerce sur beaucoup de composés organiques oxygénés, réaction en vertu de laquelle prennent naissance des composés nouveaux, dérivés des premiers par la substitution d'un équivalent de zinc à 1 équivalent d'hydrogène :

Eau	H^2O^2	engendre	$HZnO^2$,
Alcool	$C^4H^6O^2$	—	$C^4H^5ZnO^2$,
Ammoniaque	AzH^3	—	AzH^2Zn,
Aniline	$C^{12}H^7Az$	—	$C^{12}H^6ZnAz$,
Acétamine	$C^4H^5AzO^2$	—	$C^4H^4ZnAzO^2$, etc.

Tous ces corps zincés, mis en présence de l'eau, se décomposent immédiatement, en reproduisant l'oxyde de zinc et les générateurs hydrogénés primitifs.

§ 5. — **Stannéthyle** : $(C^4H^5Sn)^2$.

1. *Préparation.* — On prépare l'*iodure de stannéthyle*, $(C^4H^5Sn)^2I^2$, en chauffant pendant vingt heures, vers 170°, l'éther iodhydrique avec de l'étain dans un tube scellé.

L'iodure, recristallisé dans l'alcool, se présente sous la forme d'aiguilles jaune-paille, fusibles à 42°, solubles dans l'éther, l'alcool et l'eau, volatiles vers 240°, non sans un commencement de décomposition.

2. *Réactions.* — Traité par un alcali dissous, cet iodure fournit l'*oxyde de stannéthyle*, $(C^4H^5Sn)^2O^2$, poudre blanche, amorphe, insoluble dans l'eau et l'alcool; mais soluble, soit dans les alcalis, soit dans les acides, en formant des sels analogues aux sels stanneux.

3. *Stannéthyle.* — La dissolution de ces sels, traitée par le zinc métallique, précipite le *stannéthyle*, $(C^4H^5Sn)^2$, sous la forme d'un liquide oléagineux.

Ce radical s'unit directement à l'oxygène, au chlore, au brome, etc.

Soumis à l'action de la chaleur, il se décompose au-dessus de 150° en étain métallique et *stannotétréthyle.*

4. Le *stannotétréthyle*, $(C^4H^5)^4Sn^2$, liquide volatil à 181°, représente le terme de la saturation. En effet, ce corps ne s'unit intégralement ni au chlore ni aux hydracides.

1° L'iode le transforme d'abord en *iodure de stannotriéthyle* et *éther iodhydrique :*

$$(C^4H^5)^4Sn^2 + I^2 = C^4H^5I + (C^4H^5)^3Sn^2I,$$

puis en *iodure de stannéthyle* et *éther iodhydrique :*

$$(C^4H^5)^3Sn^2I + I^2 = C^4H^5I + (C^4H^5)^2Sn^2I^2;$$

et enfin en éther iodhydrique et iodure d'étain :

$$(C^4H^5)^2Sn^2I^2 + 2I^2 = 2C^4H^5I + Sn^2I^4.$$

2° L'acide chlorhydrique fournit de même de l'*hydrure d'éthylène* et du *chlorure de stannotriéthyle :*

$$(C^4H^5)^4Sn^2 + HCl = C^4H^6 + (C^4H^5)^3Sn^2Cl;$$

puis du *chlorure de stannéthyle* et de l'*hydrure d'éthylène :*

$$(C^4H^5)^3Sn^2Cl + HCl = C^4H^6 + (C^4H^5)^2Sn^2Cl^2.$$

§ 4. — **Arsénidiméthyle ou cacodyle** : $[(C^2H^3)^2As]^2$.

1. C'est le radical le plus anciennement connu. On peut l'obtenir en faisant agir l'éther méthyliodhydrique sur l'arséniure de sodium; mais il est alors mélangé avec l'arsénitriméthyle et l'iodure de tétraméthylarsonium.

Pour le préparer, il vaut mieux distiller au bain de sable, dans une cornue de verre, un mélange d'acétate de potasse sec et d'acide arsénieux, à parties égales. On refroidit le récipient et l'on opère sous une bonne cheminée, pour garantir l'opérateur des gaz arsénicaux.

Le liquide obtenu (liqueur fumante de Cadet) est un mélange de cacodyle et d'oxyde de cacodyle. On lave le produit à l'eau, on le rectifie sur la potasse solide et on le traite par l'acide chlorhydrique concentré : ce qui le change en *chlorure de cacodyle*, $(C^2H^3)^2AsCl$, liquide oléagineux, bouillant vers 100°, peu soluble dans l'eau, fort oxydable. Ce chlorure, chauffé avec du zinc dans un tube scellé, fournit du chlorure de zinc et du cacodyle libre, que l'on rectifie dans un courant d'hydrogène.

2. Le *cacodyle* est un liquide transparent, plus dense que l'eau, doué d'une odeur propre et désagréable, très vénéneux. Il est spontanément inflammable au contact de l'air. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il bout à 170° et cristallise à — 6°.

L'action très-ménagée de l'oxygène le change en *oxyde*, $(C^2H^3)^2AsO$, liquide oléagineux, bouillant à 120° et qui prend aussi naissance par l'action de la potasse sur le chlorure de cacodyle.

Les hydracides changent cet oxyde en *chlorure*, *bromure* ou *iodure de cacodyle :*

$$(C^2H^3)^2AsCl\,;\ (C^2H^3)^2AsBr\,;\ (C^2H^3)^2AsI.$$

3. Le cacodyle et son oxyde absorbent lentement l'oxygène humide et se transforment en *acide cacodylique :*

$$(C^2H^3)^2AsO^3,\ HO.$$

C'est un acide fort soluble dans l'eau et qui cristallise par évaporation en gros prismes inodores, déliquescents, *non vénéneux*.

Cet acide forme des sels assez bien définis.

4. Le perchlorure de phosphore le change en *trichlorure de cacodyle*, $(C^2H^3)^2AsCl^3$, corps cristallisé qui se forme aussi par l'action du chlore sur le protochlorure, $(C^2H^3)AsCl$. L'eau décompose le trichlorure en reproduisant l'acide cacodylique.

Ce même trichlorure, chauffé vers 40 à 50°, se dédouble en *éther méthylchlorhydrique* et *chlorure d'arséniméthyle :*

$$(C^2H^3)^2AsCl^3 = C^2H^3Cl + C^2H^3AsCl^2.$$

Le dernier chlorure, traité par le chlore à — 10° et en présence du sulfure de carbone, fournit un perchlorure, $C^2H^3AsCl^4$, qui se décompose à 0° en *chlorure d'arsenic* et *éther méthylchlorhydrique* :

$$C^2H^3AsCl^4 = C^2H^3Cl + AsCl^3.$$

Tout le carbone du cacodyle se trouve ainsi transformé en éther méthylchlorhydrique.

§ 5. — **Triéthylphosphine** : $(C^4H^5)^3P$.

1. On prépare ce radical en faisant tomber goutte à goutte du trichlorure de phosphore dans une solution éthérée de zinc-éthyle ; on

opère dans une atmosphère d'acide carbonique. Il se sépare une combinaison amorphe et épaisse de chlorure de zinc et de triéthylphosphine. On la sépare par décantation et on la distille avec de la potasse caustique. La triéthylphosphine passe avec les vapeurs d'eau et se rassemble en couche huileuse à la surface de l'eau, dans le récipient.

2. C'est un liquide incolore, d'une densité égale à 0,812 à 15°5 ; il bout à 127°,5 ; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

3. Il absorbe vivement l'oxygène de l'air et peut même s'enflammer spontanément. Il forme directement un oxyde, un sulfure, un chlorure :

$$(C^4H^5)^3PO^2\,;\quad (C^4H^5)^3PS^2\,;\quad (C^4H^5)^3PCl^2.$$

L'*oxyde de triéthylphosphine* est cristallisé, déliquescent, miscible à l'eau et à l'alcool. Il bout à 240°. La triéthylphosphine joue donc le rôle d'un radical.

4. La triéthylphosphine s'unit aussi aux acides, à la façon des alcalis, en formant des sels :

$$(C^4H^5)^3P,\ HCl\,;\quad (C^4H^5)^3P,\ HCl,\ HCl^2.$$

Elle se combine de même avec l'éther iodhydrique en formant l'*iodure de tétréthylphosphonium*, $(C^4H^5)^4PI$. C'est l'iodure d'une base : $(C^4H^5)^4PO,HO$; laquelle possède les propriétés d'un alcali très-énergique.

5. La *triéthylarsine*, $(C^4H^5)^3As$, et la *triéthylstibine* ou stibiotriéthyle, $(C^4H^5)^3Sb$, sont des corps analogues à la triéthylphosphine ; mais ils jouent plutôt le rôle de radical que celui d'alcali. On les prépare par la réaction de l'éther iodhydrique sur les alliages de sodium et d'arsenic ou d'antimoine. Ils engendrent aussi des dérivés tétréthylés, doués de propriétés basiques énergiques, et qui sont des alcalis de la 4e espèce.

LIVRE HUITIÈME

AMIDES.

CHAPITRE PREMIER

AMIDES PROPREMENT DITS.

§ 1. — Théorie générale.

1. Les *amides* sont formés par l'union de l'ammoniaque et des acides, avec séparation des éléments de l'eau. Ils diffèrent donc des sels ammoniacaux par les éléments de l'eau.

Réciproquement, les amides peuvent fixer les éléments de l'eau, et reproduire l'ammoniaque et l'acide générateur; mais cette reproduction n'est pas immédiate, contrairement à ce qui arrive pour les sels ammoniacaux. Sous ce rapport, les amides peuvent être comparés à juste titre avec les éthers.

Par extension on a donné aussi le nom d'amides à divers corps qui résultent de l'action de l'ammoniaque sur les aldéhydes; ou bien encore de l'action des alcalis hydrogénés, ou même des amides plus simples sur les acides et sur les aldéhydes.

2. La classification des amides répond à celle des acides.

Soient d'abord les acides à fonction simple, monobasiques, renfermant 4 équivalents d'oxygène, tels que l'acide acétique, $C^4H^4O^4$. L'acétate d'ammoniaque répond à la formule : $C^4H^4O^4, AzH^3$. On peut lui enlever : 1° les éléments de 2 équivalents d'eau, H^2O^2 :

$$C^4H^4O^4, AzH^3 - H^2O^2 = C^4H^5AzO^2,$$

ce qui engendre l'*amide acétique* proprement dit, ou *acétamide*, $C^4H^5AzO^3$; 2° les éléments de $2H^2O^2$:

$$C^4H^4O^4, AzH^3 - 2H^2O^2 = C^4H^3Az,$$

ce qui engendre le *nitrile acétique* ou *acétonitrile.*

Tels sont les amides les plus simples.

3. Signalons leur formation et leur décomposition.

L'amide acétique se prépare : 1° par l'action de la chaleur sur l'acétate d'ammoniaque, soumis à la distillation sèche ;

2° par l'action de l'ammoniaque sur l'acide anhydre :

$$(C^4H^3O^3)^2 + 2AzH^3 = C^4H^5AzO^2 + C^4H^4O^4, AzH^3;$$

sur le chlorure acide :

$$C^4H^3ClO^2 + 2AzH^3 = C^4H^5AzO^2 + AzH^3,HCl;$$

sur les éthers acétiques :

$$C^4H^4(C^4H^4O^4) + AzH^3 = C^4H^4(H^2O^2) + C^4H^5AzO^2.$$

Ces méthodes sont générales.

4. Le nitrile acétique se prépare :

1° En déshydratant l'amide, soit par l'acide phosphorique anhydre, soit même par la baryte. La chaleur suffit pour changer en nitriles un certain nombre d'amides et de sels ammoniacaux, tels que le formiate et le benzoate ;

2° En formant l'éther cyanhydrique de l'alcool inférieur (p. 193), c'est-à-dire l'éther méthylcyanhydrique, $C^2H^2(C^2HAz) = C^4H^3Az$.

5. L'amide et le nitrile acétiques reproduisent l'acide et l'ammoniaque :

1° sous l'influence prolongée de l'eau, surtout vers 150°. A froid, cette reproduction est très-lente et difficile, de même que celle de l'acide et de l'alcool contenu dans les éthers ;

2° Sous l'influence d'un acide énergique, avec le concours de l'eau, à 100° et au-dessous ;

3° Sous l'influence d'une base énergique, avec le concours de l'eau, à 100° et au-dessous.

Ces trois méthodes sont générales dans la décomposition des amides véritables.

4° Joignons-y encore la destruction des éléments de l'ammoniaque dans le composé par l'acide nitreux, conformément à la méthode déjà exposée en parlant des alcalis (p. 490) :

$$C^4H^5AzO^2 + AzO^4H = C^4H^4O^4 + Az^2 + H^2O^2.$$

6. Les amides précédents sont des *amides primaires de la* 1re *et de la*

2ᵉ *espèce*. Mais l'ammoniaque est un composé triatomique, capable de s'unir avec 1, 2, 3 équivalents d'alcool, comme nous l'avons exposé en retraçant l'histoire des alcalis (p. 491). Les mêmes types de combinaisons se retrouvent dans l'histoire des amides. Il existe en effet des *amides secondaires*, formés par l'association de 1 équivalent d'ammoniaque et de 2 équivalents d'acides, avec séparation de 2, 3, 4 H^2O^2. Les deux acides peuvent être identiques ou différents.

Soient A et B ces deux acides; la formule générale des amides secondaires de la 2ᵉ espèce sera :

$$AzH^3 + A + A' - 2H^2O^2.$$

On les forme par la réaction des chlorures acides sur les amides primaires.

De même les *amides tertiaires* de la 3ᵉ espèce :

$$AzH^3 + A + A' + A'' - 3H^2O^2.$$

7. *Composés incomplets*. — Ce n'est pas tout : les nitriles présentent à un haut degré le caractère de *composés incomplets*. A ce titre ils peuvent fixer : soit H^2O^2, pour reproduire un amide de la 1ʳᵉ espèce; soit tout autre corps simple ou composé, sous un volume équivalent, tel que :

$$H^2S^2,\ HCl,\ Br^2,\ AzH^3,\ \text{etc.}$$

Voici la liste de leurs principaux dérivés :

Hydrate ou amide normal.	$C^4H^3Az(H^2O^2)$,
Sulfhydrate.	$C^4H^3Az(H^2S^2)$,
Chlorhydrate..	$C^4H^3Az(HCl)$,
Bromure.	$C^4H^3Az(Br^2)$,
Nitrile ammoniacal..	$C^4H^3Az(AzH^3)$.

Tels sont les traits principaux de l'histoire des amides qui dérivent des acides monobasiques.

8. La théorie des *amides des acides bibasiques*, *à fonction simple*, est une conséquence de celle des acides monobasiques, attendu que tout acide bibasique peut être regardé comme représentant 2 équivalents d'acide monobasique intimement unis. A ce titre il engendre deux séries d'amides, savoir : les amides biammoniacaux et les amides monoammoniacaux.

1° Les *amides biammoniacaux* sont comparables aux amides des acides monobasiques, dont on doublerait la formule; ce sont également des corps neutres :

Amide normal ou de la 2ᵉ espèce.. . . . . $B + 2AzH^3 - 2H^2O^2$.

Soit l'oxamide :

$$C^4H^2O^8, 2AzH^3 - 2H^2O^2 = C^4H^4Az^2O^4.$$

Imide normal ou de la 3e espèce. . . . . $B + 2AzH^3 - 3H^2O^2$,
Nitrile normal ou de la 4e espèce. . . . . $B + 2AzH^2 - 4H^2O^2$.

Soit le nitrile oxalique ou cyanogène :

$$C^4H^2O^8, 2AzH^3 - 4H^2O^2 = C^4Az^2.$$

Leur préparation et leurs transformations sont analogues à celles des amides monobasiques.

2° Il existe également des *amides biammoniacaux secondaires et tertiaires :*

$$2AzH^3 + B + B' - 4H^2O^2,$$
$$2AzH^3 + B + B' + B'' - 6H^2O^2, \text{ etc.}$$

Dans ceux-ci les acides monobasiques peuvent être associés par équivalents doublés avec les acides bibasiques :

$$2AzH^3 + B + 2A - 4H^2O^2,$$
$$2AzH^3 + B + B' + 2A - 6H^2O^2.$$

3° Les *amides monoammoniacaux des acides bibasiques* représentent des amides primaires, dérivés d'un acide monobasique qui seraient associés avec un deuxième équivalent monobasique conservant toutes ses propriétés. A ce titre ils jouent eux-mêmes le rôle d'acides monobasiques :

Acide amidé. . . . . $B + AzH^3 - H^2O^2$.

Soit l'acide oxamique :

$$C^4H^2O^8 + AzH^3 - H^2O^2 = C^4H^3AzO^6,$$

Acide amidé. . . . . $B + AzH^3 - 2H^2O^2$

Soit l'imide succinique :

$$C^8H^6O^8 + AzH^3 - 2H^2O^2 = C^8H^5AzO^4.$$

Il doit exister aussi des acides amidés secondaires et tertiaires, etc.

9. La théorie des *amides des acides tribasiques*, *à fonction simple*, résulte également de celle des acides monobasiques, en envisageant

l'acide tribasique comme formé par la juxtaposition de 3 équivalents monobasiques. De là résulte l'existence des *amides neutres*, *triammoniacaux*, *primaires*, *secondaires et tertiaires* :

$$3AzH^3 + T - 3H^2O^2,$$
$$3AzH^3 + T + T' - 6H^2O^2,$$
$$3AzH^3 + T + T' + T'' - 9H^2O^2;$$

Celle des *amides biammoniacaux* jouant le rôle d'*acides monobasiques ;*

Celle des *amides monoammoniacaux* jouant le rôle d'*acides bibasiques*, etc.

Toute cette théorie est facile à construire en principe.

10. Enfin la théorie des *amides qui dérivent des acides à fonction complexe*, résulte de la théorie des amides à fonction simple, cumulée avec les théories spéciales qui répondent aux autres fonctions desdits acides complexes.

On obtient ainsi des composés dont la constitution fort compliquée mérite cependant d'être signalée, parce qu'elle se retrouve parfois dans l'étude des principes naturels.

11. Nous venons d'exposer la théorie générale des amides dérivés de l'ammoniaque. La même théorie s'applique aux *alcalamides*, c'est-à-dire aux amides dérivés de l'éthylammine, C^4H^7Az, de l'aniline, $C^{12}H^7Az$, et des alcalis hydrogénés en général ; sauf quelques restrictions, correspondant au caractère spécial de chacun de ces alcalis. Ces restrictions s'appliquent surtout aux amides secondaires ou tertertiaires.

Pour concevoir nettement la génération et les propriétés de ce groupe d'amides, il faut remplacer l'alcali hydrogéné par l'ammoniaque et le générateur oxygéné (alcool ou aldéhyde) dont l'alcali dérive : on fait alors la somme des divers générateurs oxygénés, tant acides qu'alcools, de façon à déterminer si l'amide est secondaire, tertiaire, etc.

On voit dès lors que le nombre maximum d'équivalents d'acides combinés avec un seul équivalent d'alcali et le nombre d'équivalents d'eau éliminés, ne saurait être aussi grand avec les alcalis hydrogénés qu'avec l'ammoniaque. En effet, ces alcalis dérivent déjà de l'ammoniaque et l'aptitude de cette base à entrer en combinaison s'y trouve en partie satisfaite. Sa tendance à former des composés plus compliqués est diminuée, en proportion précise du nombre d'équivalents de principes organiques auxquels elle est déjà unie. Mais le cadre du présent ouvrage ne nous permet pas de développer davantage ces points de vue subtil et particuliers.

12. Les nombreux amides qui résultent de ces théories, peuvent être préparés d'ordinaire sans difficulté dans la pratique par les méthodes générales.

13. *Métamères.* — Observons que suivant l'ordre adopté dans les combinaisons successives, on obtiendra une foule de composés métamères, distincts par leur mode de formation et aussi par leurs décompositions : car les générateurs successifs se manifestent dans un ordre inverse, par le fait de ces décompositions.

Par exemple, on peut combiner l'ammoniaque avec l'alcool et l'acide oxalique dans deux ordres différents, tout en observant les mêmes rapports, et les composés résultants ne seront pas identiques. En unissant d'abord l'ammoniaque avec l'acide oxalique, à équivalents égaux, on obtiendra l'acide oxamique :

$$AzH^3 + C^4H^2O^8 - H^2O^2 = C^4H^3AzO^6;$$

puis en faisant agir l'alcool sur cet acide, on formera l'éther oxamique, composé neutre :

$$C^4H^3AzO^6 + C^4H^6O^2 - H^2O^2 = C^8H^7AzO^6.$$

Au contraire, on peut unir d'abord l'ammoniaque avec l'alcool, ce qui formera l'éthylammine :

$$AzH^3 + C^4H^6O^2 - H^2O^2 = C^4H^7Az;$$

puis on peut faire agir l'éthylammine sur l'acide oxalique, de façon à préparer l'acide oxaléthylammique, qui est un acide monobasique :

$$C^4H^7Az + C^4H^2O^8 - H^2O^2 = C^8H^7AzO^6.$$

Or l'éther oxamique et l'acide oxaléthylammique offrent la même composition et les mêmes générateurs primitifs : alcool, ammoniaque et acide oxalique. Cependant ce sont des corps tout à fait distincts par leurs propriétés. Leur décomposition par les alcalis met en pleine lumière leurs constitution : car l'éther oxamique reproduit d'abord l'alcool et l'acide oxamique ; tandis que l'acide oxaléthylammique reproduit l'éthylammine et l'acide oxalique.

14. Nous partagerons l'histoire des amides en trois chapitres distincts.

Dans le premier, nous citerons un certain nombre d'amides normaux dont la constitution est parfaitement connue, tels que l'acétamide et l'acétonitrile, les amides oxalique et succinique, les alcalamides dérivés de l'aniline, l'acide hippurique, etc.

Le second chapitre est consacré à la série cyanique.

Enfin, dans le troisième chapitre, nous parlerons de divers composés azotés naturels, analogues aux amides, mais dont la constitution est encore imparfaitement connue, tels que les matières albuminoïdes, etc.

§ 2. — Amides normaux dérivés des acides monobasiques.

Les types de leurs formules ont été exposés plus haut (p. 533).

1. *Acétamide* : $C^4H^5AzO^2$.

L'acétamide se prépare en saturant par le gaz ammoniac l'acide acétique cristallisable, étendu avec le quart de son poids d'eau environ, et placé dans une cornue. On distille ensuite ; il passe d'abord de l'eau mélangée d'acétate d'ammoniaque. Vers 200 à 220° on change de récipient : l'acétamide distille à son tour et cristallise dans le col de la cornue et dans le récipient. On le rectifie une seconde fois.

L'acétamide est un corps solide, blanc, cristallin; il fond à 78° et bout à 221°. Sa saveur est fraîche et légèrement sucrée. Il cristallise très-bien par fusion. On caractérise ce corps par sa solubilité dans l'eau, l'alcool et l'éther et surtout parce qu'il régénère, sous l'action d'une base à 100°, de l'acide acétique et de l'ammoniaque :

$$C^4H^5AzO^2 + KO, HO = C^4H^3O^3, KO + AzH^3.$$

Traité par l'acide phosphorique anhydre, il se change en acétonitrile, C^4H^3Az ; nous avons fait ailleurs l'histoire de ce composé (p. 192 et 220).

2. *Formamide*, $C^2H^3AzO^2$. — Cet amide se prépare en distillant le formiate d'ammoniaque. Il est liquide et très-soluble dans l'eau. Il bout vers 180° en se décomposant en partie, avec formation d'oxyde de carbone et d'ammoniaque :

$$C^2H^3AzO^2 = C^2O^2 + AzH^3.$$

On observe en même temps la production du nitrile formique, C^2HAz :

$$C^2H^3AzO^2 = C^2HAz + H^2O^2,$$

lequel est identique avec l'acide cyanhydrique.

3. Le *butyramide*, $C^8H^9AzO^2$, et le *valéramide*, $C^{10}H^{11}AzO^2$, sont des corps cristallisés, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, qui s'obtien-

nent par l'action prolongée de l'ammoniaque dissoute dans l'alcool sur les éthers butyriques et valériques.

Toute la série des acides gras forme des dérivés analogues.

4. *Amides benzoïques.* — Le *benzamide*, $C^{14}H^7AzO^2$, corps cristallisé, s'obtient par l'action prolongée de l'ammoniaque sur l'éther benzoïque.

Le *nitrile benzoïque*, $C^{14}H^5Az$, prend naissance dans la distillation sèche du benzoate d'ammoniaque. C'est un liquide incolore, très-réfringent, doué d'une forte odeur d'amandes amères. Sa densité à 0° est 1,023. Il bout à 191°. Il se forme dans la distillation sèche de la plupart des composés azotés, capables de fournir de l'acide benzoïque par leurs dédoublements, tels que l'acide hippurique.

5. *Taurine*, $C^4H^7AzS^2O^6$. C'est l'amide normal de l'acide isethionique (p. 199). Elle existe dans le tissu du foie et des reins : elle résulte aussi du dédoublement de l'un des acides de la bile, l'acide taurocholique.

On la prépare en chauffant l'iséthionate d'ammoniaque vers 210° :

$$C^4H^6S^2O^8, AzH^8 - H^2O^2 = C^4H^7AzS^2O^6.$$

On peut aussi faire bouillir la bile pendant quelques temps avec l'acide chlorhydrique. On filtre, pour séparer les matières résineuses ; on concentre au bain-marie et l'on décante le sel marin qui se dépose. L'eau mère, additionnée d'alcool, laisse déposer la taurine.

Elle se présente en beaux prismes rhomboïdaux obliques, transparents, solubles dans 15,5 parties d'eau froide et dans 500 parties d'alcool ordinaire froid ; insolubles dans l'éther. Elle est fort stable et résiste aux acides minéraux. La potasse fondante la décompose en ammoniaque, sulfite, et acétate, avec dégagement d'hydrogène :

$$C^4H^7AzS^2O^6 + 3KHO^2 = AzH^3 + C^4H^3KO^4 + S^2K^2O^6 + H^2O^2 + H^2.$$

6. *Acide taurocholique*, $C^{52}H^{45}AzO^{14}S^2$. — C'est un amide secondaire, dérivé de l'acide cholalique et de la taurine :

$$C^{52}H^{45}AzO^{14}S^2 + H^2O^2 = C^{48}H^{40}O^{10} + C^4H^7AzS^2O^6.$$

Il existe seul dans la bile des chiens; mais il fait aussi partie de la bile d'homme, de bœuf, de serpent, etc., où il est mélangé avec des acides analogues. On le sépare de l'acide glycocholique, auquel il est d'ordinaire associé, en précipitant celui-ci par l'acétate de plomb; on filtre et l'on précipite l'acide taurocholique, à son tour, avec l'acétate de plomb ammoniacal.

Cet acide est amorphe, dextrogyre; le sel de soude est cristallisé.

7. *Cérébrine*, $C^{34}H^{33}AzO^6$. — C'est un principe immédiat de la substance nerveuse, qui offre la composition d'un amide dérivé d'un acide, $C^{34}H^{34}O^8$, ou d'un aldéhyde, $C^{34}H^{32}O^6$. La cérébrine est soluble dans l'alcool, mais insoluble dans l'éther froid, ce qui permet de la séparer des lécithines (p. 501).

C'est une poudre blanche, légère, insipide, neutre, insoluble dans l'eau et les alcalis; elle forme avec l'eau bouillante une émulsion assez stable.

§ 5. — **Amides normaux dérivés des acides bibasiques.**

1. L'*oxamide*, $C^4H^4Az^2O^4$, représente l'amide le plus simple qui dérive de l'acide oxalique :

$$C^4H^2O^8, 2AzH^3 - 2H^2O^2 = C^4H^4Az^2O^4.$$

On peut le préparer en soumettant l'oxalate d'ammoniaque à la distillation sèche et en lavant le produit sublimé à l'eau froide. Mais il est préférable d'avoir recours à l'action de l'ammoniaque sur l'éther oxalique :

$$\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\}(C^4H^2O^8) + 2AzH^3 = 2C^4H^4(H^2O^2) + C^4H^4Az^2O^4.$$

A cet effet, on dissout l'éther oxalique dans son volume d'alcool, et l'on mêle la liqueur avec son volume d'une solution aqueuse et concentrée d'ammoniaque. Il se forme presque aussitôt un abondant dépôt cristallin d'oxamide, lequel augmente rapidement, jusqu'à transformation totale. On lave à l'eau froide.

L'oxamide est une poudre blanche, cristalline, insoluble dans l'eau froide, l'alcool et l'éther, un peu soluble dans l'eau bouillante.

Soumise à l'action brusque de la chaleur, elle se sublime en partie et se décompose partiellement, en fournissant, entre autres produits, le *nitrile oxalique*, lequel est identique avec le cyanogène :

$$C^4H^4Az^2O^4 - 2H^2O^2 = C^4Az^2.$$

Les acides et les alcalis concentrés décomposent l'oxamide à l'ébullition, avec régénération d'acide oxalique et d'ammoniaque.

2. L'*acide oxamique*, $C^4H^3AzO^6$, correspond à l'oxalate acide d'ammoniaque :

$$C^4H^2O^8, AzH^3 - H^2O^2 = C^4H^3AzO^6.$$

C'est, conformément à la théorie, un acide monobasique.

On le prépare en chauffant l'oxalate acide d'ammoniaque au bain d'huile, vers 220°, pendant deux à trois heures. Il reste dans la cornue une masse jaunâtre, que l'on traite par l'eau tiède : l'acide oxamique, un peu soluble, se dissout et cristallise pendant le refroidissement. On le purifie en préparant l'oxamate de baryte.

On obtient *l'éther oxamique* (oxaméthane), $C^4H^4(C^4H^3AzO^6)$, en traitant par le gaz ammoniac sec l'éther oxalique dissous dans l'alcool : la liqueur évaporée abandonne l'éther oxamique en belles lamelles cristallisées.

3. *Amides succiniques.* — L'acide succinique va nous fournir de nouveaux types d'amides, plus complets que les dérivés de l'acide oxalique.

1° Le *succinamide :*

$$C^8H^8Az^2O^4 = C^8H^6O^8,\ 2AzH^3 - 2H^2O^2$$

se prépare en agitant l'éther succinique avec une solution aqueuse et concentrée d'ammoniaque; il se dépose rapidement. C'est un corps cristallisé, soluble dans 220 parties d'eau froide et dans 9 parties d'eau bouillante.

2° Le *nitrile succinique :*

$$C^8H^4Az^2 = C^8H^6O^3,\ 2AzH^3 - 4H^2O^2,$$

n'est autre que l'éther dicyanhydrique du glycol. On le prépare en chauffant le bromure d'éthylène dissous dans l'alcool avec du cyanure de potassium :

$$C^4H^2(HBr)^2 + 2C^2AzK = C^4H^2(C^2HAz)(C^2HAz) + 2KBr.$$

C'est une huile épaisse, soluble dans l'éther, et que la potasse bouillante transforme en acide succinique.

3° L'*acide succinamique :*

$$C^8H^7AzO^6 = C^8H^6O^8,\ AzH^3 - H^2O^2,$$

est peu connu; mais il serait facile de l'obtenir.

4° L'*acide succinimique* ou *succinimide :*

$$C^8H^5AzO^4 = C^8H^6O^8,\ AzH^3 - 2H^2O^2,$$

se prépare en distillant le succinate d'ammoniaque ou le succinamide :

$$C^8H^8Az^2O^4 = C^8H^5AzO^4 + AzH^3;$$

ou bien encore en traitant l'acide succinique anhydre par l'ammoniaque :

$$C^8H^4O^6 + AzH^3 - H^2O^2 = C^8H^5AzO^4.$$

Le succinimide cristallise en belles tables rhomboïdales, renfermant H^2O^2 de cristallisation. Il est très-soluble dans l'eau, l'alcool, peu soluble dans l'éther. Il fond à 210° et se sublime sans altération. Il précipite le nitrate d'argent ammoniacal.

Cet imide est isomère avec le dérivé cyanhydrique de l'acide oxypropionique : $C^6H^4(C^2HAz)O^4$, composé que l'on prépare en traitant le cyanure de potassium par le dérivé chlorhydrique correspondant (acide propionique chloré) : $C^6H^4(HCl)O^4$. Le dérivé cyanhydrique susdit, traité par la potasse, se change en ammoniaque et acide succinique, comme son isomère.

§ 4. — **Alcalamides.**

1. *Anilides.* — Parmi les alcalamides qui dérivent d'un alcali hydrogéné, nous citerons comme types les anilides, construits d'après les mêmes formules que les amides dérivés de l'ammoniaque.

1° L'*anilide acétique* : $C^4H^4O^4 + C^{12}H^7Az - H^2O^2$, se forme par l'action du chlorure acétique, ou de l'acide acétique anhydre sur l'aniline. Il cristallise en lamelles brillantes, fusibles à 112°, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. La potasse bouillante le décompose en aniline et acétate de potasse.

2° Le *nitrile correspondant* : $C^{16}H^7Az$, n'a pas été préparé à l'état libre; mais on connaît sa combinaison avec l'aniline :

$$C^{16}H^7Az(C^{12}H^7Az).$$

3° Le *dianilide oxalique* : $C^4H^2O^8 + 2C^{12}H^7Az - 2H^2O^2$, se forme en chauffant vers 160 à 180° l'oxalate d'aniline. Ce sont de belles écailles brillantes, insolubles dans l'eau et dans l'éther, solubles dans l'alcool absolu bouillant. Il fond à 245° et distille partiellement vers 320°.

4° L'*acide aniloxalique* : $C^4H^2O^8 + C^{12}H^7Az - H^2O^2$, se forme en chauffant l'aniline pendant huit à dix minutes avec un excès d'acide oxalique. On traite par l'eau bouillante, qui dissout l'aniloxalate d'aniline.

2. *Amides de la glycollammine.* — La glycollammine (p. 501) offre le type intéressant d'un alcali à fonction mixte : c'est un acide-alcali, d'après sa génération. A ce titre, elle peut fournir deux classes d'amides.

1° Des amides dérivés de la fonction acide, c'est-à-dire qui résultent de l'union de l'ammoniaque ou d'un autre alcali avec la glycolammine, envisagée comme *acide oxyacétamique :*

Amide. . . . . $C^4H^2(AzH^3)O^4 + AzH^3 - H^2O^2 = C^4H^6Az^2O^2$,
Nitrile . . . . $C^4H^2(AzH^3)O^4 + AzH^3 - 2H^2O^2 = C^4H^4Az^2(-)$.

Le dérivé ammoniacal du nitrile répond à la formule : $C^4H^4Az^2(AzH^3)$ ou $C^4H^7Az^3$, etc.

2° Des amides dérivés de la fonction alcali, c'est-à-dire, qui résultent de l'union d'un acide avec la glycolammine envisagée comme corps analogue à l'ammoniaque. Cette classe de composés est fort nombreuse; je me bornerai à citer l'*amide glycollamibenzoïque,* ou *acide hippurique :*

$$C^4H^5AzO^4 + C^{14}H^6O^4 - H^2O^2 = C^{18}H^9AzO^6 \quad \text{ou} \quad C^{14}H^4O^2(C^4H^5AzO^4)$$

et l'*amide cholatique* (*acide glycocholique*).

3. L'*acide hippurique* est à la fois un amide, en tant que dérivé de l'acide benzoïque, et un acide monobasique, en tant que dérivé de la glycolammine. On le forme artificiellement en traitant la glycollammine zincée par le chlorure benzoïque :

$$C^4H^4ZnAzO^4 + C^{14}H^5ClO^2 = C^{18}H^9AzO^6 + ZnCl.$$

Il existe tout formé (à l'état salin) dans l'urine des herbivores, dans leur sang, et parfois dans l'urine humaine. Pour le préparer, on mêle l'urine de cheval fraîche avec 2 à 3 volumes d'acide chlorhydrique concentré. L'acide hippurique se dépose et cristallise. Au bout de douze heures, on recueille le dépôt, on le dissout dans la soude, on filtre, on décolore par le chlorure de chaux ; on précipite de nouveau par l'acide chlorhydrique, et l'on fait recristalliser l'acide hippurique dans l'eau bouillante, avec du noir animal.

L'acide hippurique forme de longs prismes incolores, du système rhombique. Sa densité est 1,308. Il se dissout dans 600 parties d'eau à 0°, beaucoup mieux dans l'eau chaude et dans l'alcool, peu dans l'éther.

Il fond à une douce chaleur ; puis vers 240°, il se décompose avec formation d'acide benzoïque, de benzonitrile, d'acide cyanhydrique, etc. L'acide hippurique forme des sels monobasiques.

Sous l'influence prolongée des alcalis comme des acides, il fixe les éléments de l'eau et reproduit la glycollammine et l'acide benzoïque. Le même changement a lieu dans l'urine des herbivores

pendant la putréfaction; c'est sur cette réaction qu'est fondée l'une des préparations de l'acide benzoïque (p. 457).

4. *Acide glycocholique :* $C^{52}H^{43}AzO^{12}$. C'est l'*amide cholalique* de la glycollammine :

$$C^{52}H^{43}AzO^{12} + H^2O^2 = C^{48}H^{40}O^{10} + C^4H^5AzO^4.$$

Il existe dans la bile de bœuf, en moindre quantité dans celle de l'homme; mais il manque dans celle des carnivores.

Pour l'obtenir on évapore la bile de bœuf en consistance sirupeuse. On la traite par l'alcool fort, on décolore par le noir animal, et l'on évapore à sec au bain-marie. On redissout dans une petite quantité d'alcool absolu, puis on ajoute de l'éther. Il se forme un précipité (sel de soude) que l'on redissout dans l'eau, et l'on ajoute de l'acide sulfurique étendu goutte à goutte, jusqu'à apparition d'un trouble persistant. Après quelques heures, la liqueur s'est remplie d'aiguilles brillantes, que l'on fait recristalliser dans l'alcool : c'est l'acide glycocholique.

Ce corps est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude, très-soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther; ses sels sont généralement solubles. Il est dextrogyre (+ 29°).

Les acides ou les alcalis étendus, par leur réaction prolongée, le dédoublent en acide cholalique et glycollammine. Avec l'acide sulfurique concentré on obtient d'abord de l'*acide cholonique* $C^{52}H^{41}AzO^{10}$.

5. On connaît encore l'*acide hyoglycochôlique*, $C^{54}H^{43}AzO^{10}$, dérivé de la glycollammine et de l'*acide hyocholalique*, $C^{50}H^{40}O^8$, et extrait de la bile de porc.

§ 5. — **Amides divers. — Indigo** : $C^{16}H^5AzO^2$.

1. *Formation.*—L'indigo est un amide complexe, dont la constitution n'est pas encore connue exactement. Ce corps et ses dérivés forment un groupe à part, dont voici les principaux termes :

Série normale.

Indol.	$C^{16}H^7Az$,
Oxindol.	$C^{16}H^7AzO^2$,
Dioxindol.	$C^{16}H^7AzO^4$.
Trioxindol (acide isatique).	$C^{16}H^7AzO^6$.

Anhydrides.

Indigo bleu et isomères. . . . . $C^{16}H^5AzO^2$,
Isatine. . . . . $C^{16}H^5AzO^4$.

Corps condensés.

Indigo blanc. . . . . $(C^{16}H^5AzO^2)^2H^2$,
Indine. . . . . $(C^{16}H^5AzO^2)^2$,
Isathyde. . . . . $(C^{16}H^5AzO^4)^2H^2$,
Hydrindine. . . . . $(C^{16}H^5AzO^2)^4H^2$,
Isatochlorine, Isatopurpurine, etc. . . . .

L'indol est le terme le plus simple de toute la série, celui que l'on obtient en poursuivant les actions réductrices jusqu'au bout; mais on n'a pas encore réalisé les actions inverses.

On a formé l'indol par la décomposition de l'acide nitro-cinnamique :

$$C^{18}H^7(AzO^4)O^4 - C^2O^4 - 2H^2O^2 + 2H^2, = C^{16}H^7Az;$$

ce qui semble rattacher l'indol au styrolène, $C^{16}H^8$. Les dérivés indigotiques traités par la potasse fondante ou par les agents oxydants fournissent également des dérivés aromatiques, tels que l'acide salicylique, $C^{14}H^6O^6$; l'acide anthranilique (phénolammicarbonique), $C^{14}H^7AzO^4$; l'aniline, $C^{12}H^7Az$; le phénol, $C^{12}H^6O^2$, etc.

Cependant la synthèse régulière de l'indigo n'a pas encore été réalisée au moyen de l'indol, du styrolène ou des composés salicyliques. On a seulement observé la formation d'une trace d'indigo en chauffant brusquement l'acétobenzone nitré avec un mélange de chaux sodée et de zinc en poudre :

$$C^{16}H^7(AzO^4)O^2 - O^2 - H^2O^2 = C^{16}H^5AzO^2.$$

Rappelons que l'acétobenzone lui-même, $C^{16}H^8O^2$, fournit un dérivé styrolénique, le phénylacétylène, $C^{16}H^6$, par déshydratation.

2. *Etats naturels.*— L'indigo existe dans le suc de certaines plantes :

Indigofera tinctoria; I. argentea; isatis tinctoria; polygonum tinctorium. Il s'y trouve combiné avec un sucre spécial, l'*indiglucine*, sous la forme d'*indicane*, sorte de glucoside. L'indicane semble exister aussi en petite quantité dans l'urine de l'homme et du chien.

3. *Préparation.* — On prépare l'indigo en exposant à l'air le suc des plantes précitées, après l'avoir soumis à une fermentation spontanée. L'indigo s'en précipite, sous la forme de flocons bleus.

On le purifie en le traitant par un acide étendu, puis par l'eau ou l'alcool ; ou mieux encore en le changeant par les agents réducteurs dans une matière soluble et incolore, l'*indigo blanc.*

A cet effet on prend 1 partie d'indigo pulvérisé, 2 parties de sulfate de protoxyde de fer, 3 parties de chaux éteinte et 150 parties d'eau ; on introduit le tout dans un vase bouché. Le protoxyde de fer, qui résulte de la réaction de la chaux sur le sulfate, s'oxyde aux dépens de l'eau, dont l'hydrogène se porte en même temps sur l'indigo, et le change en indigo blanc, $C^{16}H^{6}AzO^{2}$, ou plutôt $C^{32}H^{12}Az^{2}O^{4}$. La liqueur, décantée et exposée ensuite au contact de l'air, dépose rapidement des flocons bleus d'indigo.

Au lieu d'exposer la liqueur même à l'air, si l'on y trempe des tissus végétaux et que l'on expose ces derniers à l'air, ils demeurent teints, c'est-à-dire couverts de la matière tinctoriale, qui y adhère solidement. L'ensemble de ces opérations constitue ce qu'on appelle dans l'industrie la *cuve à froid à la couperose.*

La *cuve à l'orpiment* se compose avec du sulfure d'arsenic et de la potasse caustique; la *cuve à l'oxyde d'étain*, avec une solution de protoxyde d'étain dans les alcalis. La *cuve au pastel* (*cuve à chaud*) se compose avec des feuilles de pastel réduites en pâte, de l'eau, de la chaux éteinte, enfin un peu de son et de garance. La *cuve au sucre* fournit l'indigo cristallisé : elle consiste à réduire l'indigo par un mélange de glucose et de soude caustique, en employant l'alcool comme dissolvant commun.

4. *Propriétés.*— L'indigo pur ou *indigotine*, possède une couleur bleu foncé, avec reflet pourpre. Il prend un éclat métallique sous le brunissoir. Inodore, insipide, neutre, sa densité est de 1,35. Insoluble dans les dissolvants, il se volatilise en répandant des vapeurs pourpres, si l'on opère sur une petite quantité. Mais on ne peut le distiller en quantité notable sans décomposition.

5. *Agents réducteurs.*— Les agents réducteurs transforment l'indigo bleu d'abord en *indigo blanc;* puis en divers produits mal connus. Ces produits, chauffés avec du zinc en poudre vers le rouge sombre, se changent en *indol*, $C^{16}H^{7}Az$, composé incolore, cristallisable, fusible à 52°, soluble dans l'eau bouillante, et qui ne forme pas avec les acides de combinaisons stables.

Sous des influences réductrices plus énergiques encore, telle que celle de l'acide iodhydrique à 275°, l'indigo se change en ammoniaque et *hydrure d'octylène*, $C^{16}H^{18}$. Ce sont les termes extrêmes de sa réduction.

6. *Agents oxydants.* 1° *Isatine.*— Le premier terme de l'oxydation de

l'indigo, par les agents les plus divers, est l'*isatine*, beau composé rouge orangé et cristallisé :

$$C^{16}H^5AzO^2 + O^2 = C^{16}H^5AzO^4.$$

L'isatine ne reproduit l'*indigo* que dans des conditions tout à fait spéciales, telles que la réaction d'un mélange de chlorures acétique, phosphoreux et de phosphore vers 80°.

Les actions hydrogénantes ordinaires, telles que celle de l'hydrogène sulfuré, produisent d'abord de l'*isathyde*, $C^{32}H^{12}Az^2O^8$.

L'amalgame de sodium en présence de l'eau va plus loin, et change l'isatine en *dioxindol*, sorte d'hydrate d'indigotine, $C^{16}H^7AzO^4$; puis viennent l'*oxindol*, $C^{16}H^7AzO^6$, et l'*indol*, $C^{16}H^7Az$.

L'isatine se dissout dans les alcalis en formant les sels de l'*acide isatique*, $C^{16}H^7AzO^6$; elle en représente l'anhydride.

2° En oxydant l'indigo plus énergiquement, l'acide azotique produit de l'*acide nitrosalycilique*, $C^{14}H^5(AzO^4)O^6$, puis du *phénol trinitré*, $C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2$.

L'hydrate de potasse fondu produit d'abord du *phénolammicarbonate* (anthranilate) puis de la *phénolammine* (aniline).

7. L'*acide sulfurique* étendu n'attaque pas l'indigo ; mais l'acide fumant le dissout et forme un composé soluble dans l'eau.

8. *Analyse.*— On essaye l'indigo comme matière colorante à l'aide d'une liqueur titrée de chlorure de chaux, après l'avoir dissous dans l'acide sulfurique concentré vers 50 ou 60°.

CHAPITE DEUXIÈME

SÉRIE CYANIQUE.

§ 1. — **Théorie.**

1. Les amides et les nitriles des acides organiques les plus simples, c'est-à-dire ceux de l'acide formique et de l'acide carbonique, méritent une attention toute particulière; car ils comprennent l'acide cyanhydrique et ses dérivés, le cyanogène, les acides cyanique, sulfocyanique, les urées, etc. La théorie de ces corps se présente sous un double point de vue, selon qu'on les envisage comme des amides, ou comme des corps dérivés d'un radical composé spécial, le cyanogène. Nous allons exposer ces deux points de vue brièvement, en commençant par le premier, qui est plus général.

1° L'acide formique engendre 2 amides principaux :

Amide.	$C^2H^3AzO^2 = C^2H^2O^4, AzH^3 - H^2O^2$,
Nitrile.	$C^2HAz = C^2H^2O^4, AzH^3 - 2H^2O^2$.

Le nitrile formique n'est autre que l'acide cyanhydrique. En effet, ce dernier corps, sous l'influence prolongée des alcalis ou des acides énergiques, reproduit l'acide formique et l'ammoniaque; ce qui est une réaction caractéristique des amides.

2° L'acide carbonique et ses sels répondent au type $C^2H^2O^6$, dérivé du formène, C^2H^4, par substitution successive de H^2 par O^4 et de H^2 encore par H^2O^2 :

$$C^2(H^2O^2)(O^4).$$

L'acide carbonique, en raison de cette génération, doit offrir les propriétés d'un acide-alcool. A ce titre il fournira 3 séries de dérivés ammoniacaux, savoir :

I. Dérivés de la fonction acide (monobasique) :

Amide-alcool.	$C^2H^2O^6, AzH^3 - H^2O^2 = C^2H^3AzO^4$,
Nitrile (acide cyanique isomérique). .	$C^2H^2O^6, AzH^3 - 2H^2O^2 = C^2HAzO^2$.

II. Dérivés de la fonction alcool :

Alcali acide (acide carbamique). . . . $C^2(AzH^3)O^4$,
Acide cyanique ordinaire.. . . . . . . $C^2(AzH^3)O^4 - H^2O^2 = C^2HAzO^2$.

III. Dérivés mixtes :

Amide-alcali (urée).. . . . . $C^2(AzH^3)O^4 + AzH^3 - H^2O^2 = C^2H^4Az^2O^2$,
Nitrile-alcali (cyanamide).. . . . . . . $C^2(AzH^3)O^4 + AzH^3 - 2H^2O^2 = C^2H^2Az^2$.

Le dernier corps peut s'unir, tant comme alcali que comme corps incomplet, aux acides HCl, HBr, et même à l'ammoniaque :

Guanidine. . . . . $C^2H^2Az^2 + AzH^3 = C^2H^5Az^3$.

IV. Ce n'est pas tout : ces composés peuvent s'unir deux à deux, à cause de l'antagonisme de leurs fonctions et à cause du caractère incomplet des nitriles ; de là résultent une multitude de combinaisons nouvelles, par exemple :

{ Acide dicyanique.. . . . . $C^2HAzO^2(-)(-) + C^2HAzO^2$,
{ Acide tricyanique ou cyanurique. $C^2HAzO^2(-)(-) + C^2HAzO^2 + C^2HAzO^2$.
Acide allophanique. . . . . . . $C^2H^2O^6 + C^2H^4Az^2O^2 - H^2O^2 = C^2(C^2H^4Az^2O^2)O^4$,
Biuret. . . . . $C^2(C^2H^4Az^2O^2)O^4 + C^2H^4Az^2O^2 - H^2O^2$.

3° Enfin les dérivés carboniques, associés aux dérivés formiques, engendrent des amides doubles très-variés :

Cyanogène. . . . . $C^2HAz + C^2HAzO^2 - H^2O^2 = C^4Az^2$.

Les amides oxaliques peuvent être rappelés ici, puisque l'acide oxalique se dédouble aisément en acides carbonique et formique.

La complexité de ces amides doubles peut être très-grande ; l'acide urique, et divers autres principes azotés qui se rencontrent dans l'économie animale, se rattachent à cette théorie.

2. La théorie qui précède offre cet avantage qu'elle rend un compte plus clair qu'aucune autre de la constitution des amides simples ou complexes, dérivés de l'acide carbonique. Cependant elle est moins simple et moins séduisante que la théorie du cyanogène, quand il s'agit d'exposer l'histoire de l'acide cyanhydrique et de ses dérivés immédiats.

L'acide cyanhydrique, en effet, peut être comparé à l'acide chlorhydrique. A ce titre, il résulte de l'union de l'hydrogène avec un radical particulier, le *cyanogène*, formé de carbone et d'hydrogène :

$$(C^2Az)H \; ; \qquad (Cl)H.$$

Le cyanogène a été en effet isolé en décomposant par la chaleur certains cyanures, conformément à ces analogies. On a également obtenu les combinaisons du cyanogène avec les divers corps simples :

Cyanures métalliques.	$(C^2Az)M$	comparable à	$(Cl)M$,
Acide cyanique.	$(C^2Az)O, HO$	—	ClO, HO,
Acide sulfocyanique.	$(C^2Az)S, HS$	—	
Chlorure cyanique.	$(C^2Az)Cl$	—	ICl.

Cette élégante théorie, due à Gay-Lussac, va nous servir pour présenter l'histoire des principaux cyanures. Puis nous parlerons des amides carboniques et nous terminerons par l'acique urique et ses congénères.

§ 2. — **Cyanogène** : $C^4Az^2 = (C^2Az)^2$.

1. *Synthèse.* — 1° Le carbone et l'azote ne s'unissent pas directement, mais on peut combiner l'azote libre avec l'acétylène sous l'influence des étincelles électriques (p. 37) :

$$C^4H^2 + Az^2 = 2(C^2Az)H.$$

La combinaison s'effectue assez rapidement, et elle est à peu près complète, si l'on prévient la décomposition de l'acétylène au moyen d'un excès d'hydrogène.

L'acide cyanhydrique formé peut être changé ensuite en cyanure de mercure au moyen de l'oxyde de ce métal ; puis ledit cyanure chauffé fournit le cyanogène. On a réalisé par cette voie la synthèse la plus directe qui soit connue des composés cyaniques.

2° On peut encore former un cyanure, en faisant agir l'air atmosphérique sur un mélange de charbon et de potasse, ou de baryte : l'azote est absorbé et changé en cyanure. En raison de cette réaction sans doute, le cyanogène, ou plutôt l'acide cyanhydrique, se rencontre en petite quantité dans les gaz des hauts fourneaux.

3° L'action de l'ammoniaque gazeuse sur le charbon incandescent produit de l'acide cyanhydrique, ou plutôt du cyanhydrate d'ammoniaque :

$$C^2 + 2AzH^3 = C^2HAz, AzH^3 + H^2.$$

4° On peut aussi unir le sulfure de carbone à l'ammoniaque à la température ordinaire, changer le produit en sulfocyanate d'ammoniaque vers 100° :

$$C^2S^4 + 2AzH^3 - H^2S^2 = C^2Az(AzH^4)S^2.$$

puis transformer ce sel en sulfocyanure potassique, que l'on désulfure au rouge au moyen d'un métal :

$$C^2AzKS^2 + 2M = C^2AzK + M^2S^2.$$

2. *Formation par analyse régulière.* — Le cyanogène se forme dans la distillation sèche de l'oxalate d'ammoniaque et de son dérivé, l'oxamide :

$$C^4H^2O^8, 2AzH^3 - 2H^2O^2 = C^4H^4Az^2O^4,$$
$$C^4H^4Az^2O^4 - 2H^2O^2 = C^4Az^2.$$

Le dédoublement de l'amygdaline engendre aussi de l'acide cyanhydrique dès la température ordinaire (p. 342); et cette réaction se manifeste toutes les fois que les fruits à amandes amères, les fleurs et les feuilles de laurier-cerise, etc., sont broyés avec l'eau, de façon à rendre possible l'action du ferment sur l'amygdaline. Telle est la source de l'acide cyanhydrique contenu dans le kirsch, dans l'eau de laurier-cerise et dans diverses autres préparations.

3. *Formation par destruction complexe.* — En raison de la simplicité de leur composition, les cyanures font partie des produits ultimes de la destruction des substances organiques.

On les observe par exemple : 1° lorsqu'on fait passer dans un tube rouge une substance azotée volatile : il se forme de l'acide cyanhydrique et du cyanhydrate d'ammoniaque.

2° Lorsqu'on calcine des matières animales en présence d'un alcali libre, et à l'abri de l'oxygène et de l'humidité : c'est la source la plus économique des cyanures.

3° Lorsqu'on calcine une substance organique fixe en présence d'une quantité insuffisante d'azotate.

4° L'oxydation brusque des substances organiques par l'acide azotique engendre d'ordinaire une petite quantité d'acide cyanhydrique.

5° Cette même formation a lieu dans la destruction brusque et explosive des composés dérivés de l'acide azotique, tels que la poudre-coton, le picrate de potasse, etc.

6° L'acide cyanhydrique et le cyanhydrate d'ammoniaque apparaissent en petite quantité dans la décomposition putride des matières animales.

La multiplicité de ces origines montre toute l'importance du cyanogène et de ses dérivés.

4. *Préparation.* — On prépare le cyanogène en chauffant du cyanure de mercure, préalablement desséché, dans une petite cornue munie d'un tube à dégagement. Le sel se décompose en mercure, qui

se condense dans le col, et en cyanogène, que l'on recueille sur la cuve à mercure :

$$2(C^2Az)Hg = (C^2Az)^2 + 2Hg.$$

5. *Propriétés.* — Le cyanogène est un gaz incolore, d'une odeur propre et pénétrante, fort vénéneux. Il brûle avec une flamme pourpre, en formant de l'acide carbonique et de l'azote :

$$C^4Az^2 + 2O^4 = 2C^2O^4 + Az^2.$$

Sa densité est égale à 26 fois celle de l'hydrogène : 1,806; d'où il suit que le poids 28^{gr} exprimé par C^4Az^2 occupe un volume quadruple du volume occupé par $O = 8^{gr}$, selon la convention adoptée pour les formules des substances organiques.

Soumis à l'action du froid, le cyanogène se liquéfie et même se solidifie; il fond à — 34°, bout à — 24° et présente une tension de 5 atmosphères à + 20°. L'eau absorbe 4 volumes 1/2 de gaz à 20°; l'alcool, 23 volumes; l'essence de térébenthine, 5 volumes. La solution aqueuse s'altère à la lumière et forme un précipité brun.

6. *Action de la chaleur.* — Le cyanogène traversé par une série d'étincelles électriques se décompose complétement en carbone et azote.

L'influence prolongée d'une température voisine de 400° change en partie le cyanogène en un polymère solide et brun, le *paracyanogène.*

7. *Action de l'hydrogène.* — Il se combine à l'hydrogène, sous l'influence de l'étincelle électrique :

$$C^4Az^2 + H^2 = 2C^2AzH;$$

mais la combinaison n'est pas complète, une portion de cyanogène se changeant en acétylène et en azote :

$$C^4Az^2 + H^2 = C^4H^2 + Az^2.$$

Cette combinaison n'a pas lieu par la chaleur, même sous l'influence du rouge sombre.

L'action de l'hydrogène peut aller plus loin et jusqu'à élimination de l'azote auquel il se substitue; ce qui arrive en faisant agir le cyanogène sur l'acide iodhydrique vers 280° : il se forme ainsi de l'*hydrure d'éthylène* et de l'*ammoniaque :*

$$C^4Az^2 + 6H^2 = C^4H^6 + 2AzH^3.$$

8. *Oxygène.* — L'oxydation du cyanogène au rouge produit de l'acide carbonique et de l'azote. A froid, il n'y a pas d'action.

Pour oxyder le cyanogène, c'est-à-dire pour obtenir l'*acide cyanique*, $(C^2Az)O$, HO, il faut recourir aux procédés indirects : par exemple faire agir un oxyde métallique, ou même l'oxygène libre, sur le cyanure de potassium chauffé au rouge, ce qui produit du cyanate de potasse :

$$(C^2Az)K + 2PbO = C^2AzKO^2 + 2Pb.$$

On peut encore faire absorber le cyanogène par la potasse dissoute, ce qui produit du cyanure et un cyanate :

$$C^4Az^2 + 2KHO^2 = C^2AzK + C^2AzKO^2 + H^2O^2 ;$$

mais la réaction n'est pas très-nette, à cause de la présence de l'eau qui détermine la formation de matières brunes. On réussit mieux en faisant agir le cyanogène sur le carbonate de potasse sec et chauffé.

9. *Soufre.* — La sulfuration du cyanogène, c'est-à-dire la formation de l'acide sulfocyanique, $(C^2Az)S,HS$, s'effectue comme l'oxydation, en chauffant le cyanure de potassium avec du soufre :

$$C^2AzK + S^2 = C^2AzKS^2 = C^2AzS,\ KS.$$

10. *Chlore.* — Le chlore forme avec le cyanogène un chlorure gazeux, $(C^2Az)Cl$; mais ce n'est pas par réaction directe. Il faut opérer par double décomposition, par exemple au moyen d'un cyanure et du chlore :

$$(C^2Az)Hg + Cl^2 = (C^2Az)Cl + HgCl.$$

De même pour le bromure et l'iodure de cyanogène.

11. *Métaux.* — Le cyanogène forme avec tous les métaux des cyanures :

$$(C^2Az)M = CyM.$$

La combinaison a lieu directement avec les métaux alcalins, spécialement avec le potassium chauffé dans une cloche courbe, au sein d'une atmosphère de cyanogène.

12. *Eau* et *acides.* — Le cyanogène, soumis à l'action de l'acide chlorhydrique concentré, fixe les éléments de l'eau et se change d'abord en oxamide :

$$C^4Az^2 + 2H^2O^2 = C^4H^4Az^2O^4,$$

puis en acide oxalique et ammoniaque :

$$C^4Az^2 + 4H^2O^2 = C^4H^2O^8 + 2AzH^3.$$

Ces réactions sont en harmonie avec la théorie des amides.

Elles se produisent partiellement dans les solutions aqueuses de cyanogène.

§ 3. — Acide cyanhydrique : $C^2AzH = CyH$.

1. *Préparation.* — Les méthodes propres à former l'acide cyanhydrique ont été énumérées à l'occasion du cyanogène; nous parlerons seulement de sa préparation.

On obtient ce corps en distillant 80 parties de ferrocyanure de potassium avec 90 parties d'acide sulfurique, étendu à l'avance de 200 parties d'eau. On place ces substances dans une cornue tubulée, dont le col est incliné de façon à y faire retomber les produits condensés les moins volatils; puis vient un matras renfermant du chlorure de calcium sec, un tube en U rempli avec la même substance entourée d'eau à 30°, enfin un matras enveloppé d'un mélange réfrigérant : l'acide cyanhydrique anhydre s'y condense.

Si l'on veut l'obtenir dissous, le même appareil convient; mais on supprime les vases qui contiennent le chlorure de calcium, ainsi que le mélange refrigérant; on entoure seulement d'eau froide le ballon où se fait la condensation.

2. *Propriétés.* — L'acide cyanhydrique, appelé jadis acide prussique, est un liquide incolore, limpide, mobile, doué d'une odeur d'amandes amères. Sa densité est 0,697 à 12°. Il cristallise à —15°. Il bout à 27°. Sa vapeur pèse 13 1/2 fois autant que l'hydrogène. Il brûle avec une flamme blanche violacée.

C'est un poison terrible, sous forme liquide ou gazeuse.

L'acide pur se conserve indéfiniment, ou mieux encore en présence d'une trace d'acide. Mais il suffit de la moindre trace d'ammoniaque pour déterminer une décomposition spontanée : celle-ci se produit sur presque tous les échantillons. L'action du soleil détermine aussi cette altération. L'acide jaunit, brunit et se change lentement en une matière noire, solide, insoluble, mêlée avec un peu de gaz ammoniac condensé.

L'acide cyanhydrique se mélange avec l'eau, en toutes proportions. Ses dissolutions sont plus stables que l'acide anhydre; elles

se conservent indéfiniment dans des vases fermés. *L'acide médicinal* renferme 1 partie en poids d'acide anhydre pour 8,5 d'eau.

3. *Réactions.* — *Chaleur.* — L'acide cyanhydrique gazeux, soumis à une série d'étincelles électriques, se décompose en partie en acétylène et azote :

$$2C^2HAz = C^4H^2 + Az^2;$$

mais l'action ne dépasse pas un certain terme, les deux produits se recombinant en sens inverse sous l'influence des mêmes étincelles.

4. *Hydrogène.* — L'hydrogène naissant exerce deux actions successives sur l'acide cyanhydrique; il forme d'abord de la *méthylammine* (action de l'amalgame de sodium) :

$$C^2HAz + 2H^2 = C^2H^5Az;$$

puis du *formène* et de l'*ammoniaque* (action de l'acide iodhydrique gazeux vers 300°).

$$C^2HAz + 3H^2 = C^2H^4 + AzH^3.$$

5. *Oxygène.* — L'oxygène n'agit pas à froid sur l'acide cyanhydrique lui-même. Mais les cyanures alcalins, chauffés avec les oxydes métalliques réductibles, se changent en *cyanates :*

$$C^2AzK + O^2 = C^2AzKO^2.$$

Les mêmes cyanures alcalins, chauffés avec le soufre, deviennent des *sulfocyanures :*

$$C^2AzK + S^2 = C^2AzKS^2.$$

6. *Chlore.* — Le chlore attaque l'acide cyanhydrique, pur ou dissous, en formant du *chlorure de cyanogène :*

$$C^2AzH + Cl^2 = C^2AzCl + HCl.$$

De même le brome forme du *bromure de cyanogène.*

7. *Potassium et métaux.* — Le potassium, chauffé dans le gaz cyanhydrique, forme du *cyanure de potassium :*

$$C^2AzH + K = C^2AzK + H.$$

Les autres *cyanures métalliques* se préparent, soit au moyen de l'acide cyanhydrique et des oxydes métalliques :

$$CyH + HgO = CyHg + HO,$$

soit par double décomposition avec le cyanure de potassium :

$$CyK + SO^4Zn = CyZn + SO^4K.$$

8. *Eau et acides.* — Sous l'influence de l'eau et des acides, l'acide cyanhydrique se change en *acide formique* et *ammoniaque;* la réaction est surtout nette avec l'acide chlorhydrique concentré :

$$C^2HAz + 2H^2O^2 + HCl = C^2H^2O^4 + AzH^3, HCl.$$

9. *Recherche analytique de l'acide cyanhydrique.* — Cet acide à l'état pur, ou étendu d'eau, possède une odeur spéciale.

Il précipite en blanc l'azotate d'argent, même dans les liqueurs faiblement acides; mais le précipité est soluble dans l'acide azotique concentré, comme dans l'ammoniaque. Recueilli et traité à l'état humide par le zinc et l'acide sulfurique étendu, le cyanure d'argent dégage de nouveau l'acide cyanhydrique; il peut donc être employé pour recueillir et concentrer cet acide. Ce même cyanure d'argent, une fois desséché, se décompose par la chaleur en argent et cyanogène gazeux, que l'on peut recueillir, enflammer, etc. Traité par une parcelle d'iode, il fournit de jolies aiguilles blanches d'iodure de cyanogène, non moins caractéristiques.

Un caractère très-sensible de l'acide cyanhydrique consiste à ajouter à la solution qui le renferme quelques gouttes de sulfate ferreux pur et de sulfate ferrique, dissous récemment et séparément, puis une goutte de potasse; on redissout le précipité dans l'acide chlorhydrique très-dilué, ajouté goutte à goutte, et l'on voit apparaître la teinte bleu foncé du bleu de Prusse.

On peut encore ajouter dans la solution cyanhydrique une goutte de sulfhydrate d'ammoniaque bien jaune, chauffer jusqu'à décoloration, puis ajouter une goutte de chlorure ferrique, qui produit la coloration rouge caractérisque des sulfocyanures.

Ces procédés sont applicables à la recherche de l'acide cyanhydrique dans les cas d'empoisonnement. En effet, il suffit d'aciduler les matières et de les distiller avec précaution, pour obtenir un produit renfermant l'acide cyanhydrique, reconnaissable à l'odeur et aux réactions ci-dessus. Seulement il faudra éviter de confondre le chlorure d'argent avec le cyanure.

Cette recherche est moins sûre dans le cas d'une putréfaction avancée des organes, parce qu'il peut s'y former du cyanhydrate d'ammoniaque.

10. *Dosage.* — L'acide cyanhydrique peut être dosé par liqueur titrée sous diverses formes :

1° Cyanure d'argent. On rend la solution cyanhydrique fortement alcaline par la potasse ; puis on y verse une solution normale d'azotate d'argent goutte à goutte, jusqu'à apparition d'un précipité permanent. Ce procédé est fondé sur la solubilité du cyanure double d'argent et de potassium.

Chaque équivalent d'argent employé répond à 2 équivalents de cyanure simple.

2° Iodure de cyanogène. On étend la solution du cyanure alcalin avec un grand volume d'eau ; on la rend acide par l'acide carbonique (eau de Seltz), ou par l'acide acétique ; puis on y ajoute goutte à goutte une solution alcoolique titrée d'iode, jusqu'à coloration permanente. Il se forme un iodure alcalin et de l'iodure de cyanogène :

$$CyK + I^2 = CyI + KI.$$

§ 4. — Cyanures simples.

1. Tous les métaux forment des cyanures, par leur union avec le cyanogène. Ces cyanures, dont l'importance est très-grande dans la science comme dans l'industrie, appartiennent à deux groupes, savoir, les *cyanures simples* et les *cyanures doubles*. Signalons les plus importants.

2. *Cyanure de patassium :* $CyK = C^2AzK$.

On le prépare en chauffant au rouge dans un creuset de fer 8 parties de ferrocyanure séché avec soin. Après refroidissement, on détache le produit et on l'épuise par l'alcool bouillant ; le cyanure se dépose par refroidissement ou évaporation. Il est généralement mêlé de cyanate et de carbonate.

On l'obtient plus pur en mêlant l'acide anhydre en léger excès avec la potasse alcoolique, aussi concentrée que possible : le cyanure se dépose ; on le lave à l'alcool fort ; on l'exprime et on le dessèche rapidement.

Le cyanure de potassium est cubique, déliquescent, caustique, très-vénéneux, doué d'une faible odeur d'amandes amères ; ce qui est l'indice d'un commencement de décomposition produit par l'acide carbonique de l'air. Il fond aisément. Sa densité est égale à 1,52. Il est presque insoluble dans l'alcool absolu, mais très-soluble dans l'eau. Cette dissolution s'altère assez rapidement, avec production de formiate et parfois de substances brunes.

Nous avons signalé plus haut l'action exercée sur le cyanure de potassium par l'oxygène, le soufre, l'iode, etc.

Le cyanure de potassium précipite les sels de zinc et d'argent, en

formant des cyanures correspondants, solubles dans un excès du réactif.

Les *cyanures doubles d'argent et d'or* sont employés dans la dorure et l'argenture; on les prépare en général dans la liqueur même, au moyen du cyanure de potassium et du sel d'argent ou d'or. La photographie emploie également le cyanure de potassium comme dissolvant des sels d'argent; car ce corps dissout jusqu'au chlorure d'argent.

Le cyanure de potassium dissout le zinc, le fer, le cuivre, avec dégagement d'hydrogène et formation de cyanures doubles, solubles, et de potasse caustique :

$$2CyK + Zn + H^2O^2 = CyK, CyZn + KO, HO + H.$$

3. *Cyanure de mercure :* $CyHg = C^2AzHg$.

Ce corps se prépare en faisant agir l'oxyde rouge de mercure sur une solution étendue d'acide cyanhydrique, employée en léger excès. On évapore et l'on obtient de beaux prismes à base carrée, blancs, anhydres, inaltérables.

On peut aussi faire bouillir pendant un quart d'heure 1 partie de ferrocyanure, 2 parties de sulfate mercurique et 8 à 10 parties d'eau. On filtre; le cyanure cristallise.

Il est soluble dans 8 parties d'eau à 19° et dans 2 parties d'eau à 100°, ainsi que dans 20 parties d'alcool froid à la température ordinaire. Sa densité est 3,77. La chaleur le décompose en cyanogène et mercure métallique, avec formation d'un peu de paracyanogène. Il est très-vénéneux.

Il dissout l'oxyde de mercure en formant un composé : $HgCy, HgO$; ce corps est très-soluble et séparable en écailles cristallisées.

Le cyanure de mercure forme des composés doubles avec la plupart des cyanures, chlorures, bromures, iodures, alcalins et métalliques; ces composés sont pour la plupart solubles et cristallisables.

§ 5. — **Cyanures doubles.**

1. *Ferrocyanure de potassium* (prussiate jaune de potassium, cyanure jaune), $Cy^3FeK^2 + 3Aq$.

Préparation. — On calcine en vase clos du carbonate de potasse avec des matières animales (sang, cornes, débris de cuir, etc.). On lessive par l'eau bouillante, pour dissoudre le cyanure de potassium formé; on ajoute à la liqueur du sulfate ferreux et l'on évapore à cris-

tallisation. On peut encore faire bouillir la liqueur avec du fer, qui s'y dissout en dégageant de l'hydrogène. Enfin le fer peut être ajouté à l'avance avant la calcination.

Dans tous les cas, la liqueur évaporée dépose du ferrocyanure, que l'on fait recristalliser.

Le ferrocyanure cristallise sous une forme tabulaire, dérivée de l'octaèdre à base carrée. Il est jaune citron, transparent, sa densité est 2,05. Il se dissout à 15° dans 4 parties d'eau. A 100°, il perd son eau de cristallisation et blanchit.

La chaleur rouge le détruit, avec formation de cyanure de potassium, d'azote et de carbure de fer.

Traité par le chlore ou les agents oxydants en solution aqueuse, il se change en ferricyanure.

Le ferrocyanure de potassium se comporte comme un sel bibasique, dérivé d'un acide complexe : $Cy^3Fe(H^2)$. En effet, la solution de ce sel, récemment bouillie pour la priver d'air, puis mêlée avec l'acide chlorhydrique et agitée avec de l'éther, laisse déposer ledit *acide ferrocyanhydrique,* sous la forme d'un précipité blanc et cristallin, que l'oxygène altère aisément.

2. De même le ferrocyanure de potassium échange son potassium contre la plupart des métaux, en fournissant des précipités caractéristiques et qui renferment presque tous 3HO, comme le ferrocyanure primitif :

$Cy^3Fe(Zn^2) + 3HO$, blanc,
$Cy^3Fe(Ca^2) + 3HO$, marron; très-sensible,
$Cy^3Fe(Pb^2) + 3HO$, blanc,
$Cy^3Fe(Ag^2)$ blanc; anhydre.

Parfois la moitié seulement du potassium est déplacée :

$$Cy^3Fe(BaK) + 3HO,$$

composé cristallin peu soluble;

$$Cy^3Fe(CaK) + 3HO,$$

composé cristallin peu soluble;

$$Cy^3Fe(FeK),$$

précipité blanc bleuâtre, très-altérable à l'air, que l'on obtient soit par double décomposition avec les sels ferreux, soit en chauffant le ferrocyanure de potassium avec l'acide sulfurique étendu.

3. Tel est encore le *bleu de Prusse*, obtenu par la réaction d'un sel ferrique :

$$Cy^3Fefe^2 + 6HO, \text{ c'est-à-dire } Cy^9Fe^7 + 18HO,$$

fe désigne ici $\frac{2}{3}$ Fe, de façon à exprimer l'équivalence des sels ferriques neutres avec les sels des bases ordinaires.

Dans les arts, on prépare le bleu de Prusse en mêlant le cyanure jaune avec le sulfate ferreux; on obtient un cyanoferrure de fer et de potassium, que l'on traite par l'acide chlorhydrique pour extraire le potassium, puis par le chlorure de chaux.

Le bleu de Prusse est insoluble dans l'eau, l'alcool, les acides faibles; il se dissout dans l'acide oxalique (encre bleue); l'acide chlorhydrique concentré le détruit; la potasse le décompose également en régénérant du cyanure jaune. L'oxyde de mercure le transforme en cyanure de mercure, sous l'influence de l'eau.

4. *Ferricyanure de potassium* (prussiate rouge ou cyanure rouge).

On prépare ce sel en traitant une solution étendue de ferrocyanure de potassium par un courant de chlore, jusqu'à ce que les sels de peroxyde de fer n'y produisent plus de précipité bleu. On concentre, on fait cristalliser et recristalliser.

On obtient un beau sel rouge de sang, en prismes rhomboïdaux obliques transparents.

Densité, 1,82. 100 parties d'eau en dissolvent 40 parties à 15°, 83 parties à 100°. Il est insoluble dans l'alcool.

L'acide chlorhydrique décompose à chaud la solution de ce sel, avec formation de bleu de Prusse.

La solution du même sel, bouillie avec la potasse et un corps oxydable, régénère du ferrocyanure.

Une solution de ferricyanure forme des précipités caractéristiques avec divers sels métalliques. Elle ne précipite pas les sels ferriques. Avec les sels ferreux, elle fournit un précipité bleu spécial, le *ferricyanure ferreux* $(Cy^6Fe^2)Fe^3$.

5. *Nitroprussiates.* — Ce sont des sels particuliers, obtenus par la réaction de l'acide azotique sur les ferrocyanures, et qui développent une belle couleur pourpre avec les sulfures alcalins.

Tel est le *nitroprussiate de sodium :*

$$Cy^2Fe^2, AzO^2, Cy^2Na^2 + 4Aq,$$

sel rouge en gros prismes rhomboïdaux droits, que l'on obtient en traitant 1 équivalent de ferrocyanure de potassium en poudre par

5 équivalents d'acide azotique étendu de son volume d'eau. On chauffe au bain-marie, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité bleu avec le sulfate ferreux; puis on fait cristalliser; ce qui donne du nitrate de potasse. On neutralise l'eau mère par du carbonate de soude, on fait bouillir, on filtre et l'on concentre; ce qui fournit du nitroprussiate, mêlé d'azotate; on fait recristalliser.

6. Le fer n'est pas le seul métal qui puisse fournir des cyanures complexes d'un caractère particulier. On connaît aussi des *manganocyanures*, des *cobalticyanures*, des *chromicyanures*, des *platicyanures*, etc.

§ 6. — **Chlorure de cyanogène** : CyCl.

1. Le chlorure cyanique se prépare en faisant arriver un courant de chlore dans un grand flacon rempli avec une solution saturée de cyanure de mercure, à laquelle on a ajouté un excès de sel pulvérisé. On sature de chlore et on abandonne dans l'obscurité en agitant. Il se forme du chlorure de cyanogène et du chlorure de mercure :

$$CyHg + Cl^2 = CyCl + HgCl.$$

On enlève l'excès de chlore, en agitant avec du mercure; puis on chauffe légèrement la liqueur. Le chlorure cyanique se dégage sous forme gazeuse; on le sèche sur du chlorure de calcium et on le condense dans un ballon à long col, entouré d'un mélange réfrigérant.

2. Le chlorure de cyanogène est solide et cristallise en aiguilles au-dessous de —7°; il bout à + 12°,7 et est gazeux à la température ordinaire.

L'eau en dissout 25 volumes; l'alcool davantage, mais ces solutions se décomposent bientôt.

Ce gaz est très-vénéneux, suffocant et excite le larmoiement.

3. La potasse le décompose avec formation de chlorure de potassium et d'un *cyanate de potasse*, isomérique avec le cyanate ordinaire, dans lequel il se transforme sous l'influence de la chaleur :

$$CyCl + 2KHO^2 = CyO^2K + KCl + H^2O^2.$$

3. Le chlorure de cyanogène, mêlé avec une trace de chlore libre, éprouve peu à peu une transformation polymérique et se change en *chlorure cyanurique* : Cy^3Cl^3.

Ce dernier forme des aiguilles jaunes brillantes, fusibles à 140°,

bouillant à 190°. L'eau chaude le change en acides chlorhydrique et cyanurique :

$$Cy^3Cl^3 + 3H^2O^2 = Cy^3O^6H^3 + 3HCl.$$

4. L'action du brome sur l'acide cyanhydrique, ainsi que sur les cyanures de mercure ou de potassium dissous, produit du *bromure de cyanogène*, CyBr, en beaux cristaux blancs d'apparence cubique, volatils vers 45°.

5. L'*iodure de cyanogène*, CyI, se prépare par la réaction de l'iode sur les cyanures de mercure ou de potassium. Il se sublime en longues aiguilles blanches et brillantes, douées d'une odeur pénétrante. La potasse le décompose en cyanure, iodure et iodate.

§ 7. — **Cyanogène et oxygène. — Acide cyanique** : $CyO, HO = C^2AzHO^2$ **et cyanates.**

1. *Cyanate de potasse.* — On obtient *le cyanate de potasse* en oxydant le cyanure de potassium sec, à une haute température, par les oxydes métalliques :

$$CyK + O^2 = CyO^2K.$$

La préparation s'exécute en mêlant 200 grammes de ferrocyanure bien sec et légèrement grillé avec 100 grammes de bioxyde de manganèse sec et pulvérisé. On chauffe le mélange sur une pelle, puis on l'allume avec un charbon. Il brûle peu à peu comme de l'amadou. Après refroidissement, on traite la masse par l'alcool fort et bouillant. Le cyanate de potasse se dépose pendant le refroidissement, en cristaux lamelleux.

La préparation réussit plus aisément en traitant le cyanure de potassium fondu dans un creuset par la litharge en poudre, ajoutée par petites parties.

Le cyanate de potasse est fusible, très-soluble dans l'eau qui le ransforme assez vite en bicarbonate de potasse et ammoniaque :

$$C^2AzKO^2 + 2H^2O^2 = C^2O^4, KO, HO + AzH^3.$$

L'acide chlorhydrique étendu le décompose à l'instant en acide carbonique et chlorhydrate d'ammoniaque.

Traité par l'acide oxalique sec, le cyanate de potasse met en liberté l'*acide cyanique;* mais celui-ci se transforme aussitôt en un corps polymère, appelé *cyamélide.*

Le cyanate de potasse forme avec l'azotate d'argent un précipité blanc de *cyanate d'argent*, C^2AzAgO^2. — Ce dernier corps, traité par une solution de chlorhydrate d'ammoniaque, fournit d'abord du chlorure d'argent et du cyanate d'ammoniaque. Mais l'évaporation transforme ce dernier en un corps isomère, l'urée :

$$C^2AzHO^2, AzH^3 = C^2H^4Az^2O^2.$$

2. *L'acide cyanique*, C^2AzHO^2, peut être obtenu en soumettant la cyamélide à la distillation sèche. Mais on le prépare d'ordinaire avec l'acide cyanurique, son polymère. On distille ce dernier corps parfaitement desséché dans une petite cornue; on opère rapidement et l'on condense les produits dans un mélange réfrigérant :

$$Cy^3O^6H^3 = 3CyO^2H.$$

L'acide cyanique est liquide, incolore, doué d'une odeur irritante et d'une action caustique sur la peau. Il se dissout dans l'eau, puis se décompose rapidement en acide carbonique et ammoniaque :

$$C^2AzHO^2 + H^2O^2 = C^2O^4 + AzH^3.$$

Ce corps ne peut être conservé. A peine sorti du mélange réfrigérant, il se change avec dégagement de chaleur en une masse blanche porcellanée, la *cyamélide*, insoluble dans les dissolvants.

La cyamélide, traitée par une solution de potasse, produit du cyanurate.

3. L'*acide cyanurique*, $Cy^3O^6H^3 = C^6Az^3H^3O^6$, résulte de la condensation moléculaire de l'acide cyanique. On le prépare en général en chauffant l'urée à feu nu dans une petite capsule. L'urée fond, perd de l'ammoniaque et se change en une masse sèche et grise. On arrête alors l'opération :

$$3C^2H^4Az^2O^2 = C^6H^3Az^3O^6 + 3AzH^3.$$

On peut aussi faire agir le chlore sur l'urée fondue.

L'acide cyanurique brut est purifié par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante. Il se présente en petits prismes rhomboïdaux obliques, renfermant 4Aq et efflorescents. Il se dissout dans 40 parties d'eau froide. Il se dissout dans les acides chlorhydrique et azotique chauds et cristallise par refroidissement à l'état anhydre.

La distillation sèche le change en acide cyanique.

La potasse fondante ou l'acide sulfurique concentré le transforme en acide carbonique et ammoniaque :

$$C^6Az^3H^3O^6 + 3H^2O^2 = 3C^2O^4 + 3AzH^3;$$

L'acide cyanurique se dissout fort bien dans la potasse étendue avec formation de cyanurate de potasse.

Les *cyanurates* sont assez stables et forment 3 séries de sels tribasiques, bibasiques et monobasiques :

$$C^6Az^3M^3O^6;\ C^6Az^3M^2HO^6;\ C^6Az^3MH^2O^6.$$

§ 8. — **Cyanogène et soufre : Sulfocyanures (ou sulfocyanates).**

1. Le *sulfocyanure de potassium*, C^2AzKS^2, se prépare en chauffant au rouge sombre, dans un creuset couvert, 200 grammes de ferrocyanure de potassium et 100 grammes de fleur de soufre. Après refroidissement, on dissout dans l'eau ; on précipite les sels ferreux par du carbonate de potasse. On filtre, on évapore à sec, on reprend par l'alcool et l'on évapore à basse température.

Le sulfocyanure de potassium cristallise en longs prismes striés, pareils au nitrate de potasse, doués d'une saveur fraîche, très-solubles dans l'eau et l'alcool. Il est vénéneux. Il produit avec les sels ferriques une coloration rouge de sang.

Il précipite en blanc les sels d'argent, de plomb, les sels mercureux, les sels de cuivre additionnés de sulfate ferreux.

2. Le *sulfocyanure d'ammonium* se produit dans la réaction du sulfure de carbone sur l'ammoniaque. Il se rencontre aussi dans les produits de condensation du gaz de l'éclairage. C'est un beau sel cristallisé en longues aiguilles, très-déliquescent.

3. Le sulfocyanure mercureux, traité par le gaz chlorhydrique ou sulfhydrique, fournit l'acide sulfocyanique, C^2AzHS^2, liquide incolore, oléagineux, qui bout vers 102° et cristallise à +12°,5. L'ébullition le décompose.

Un excès d'hydrogène sulfuré le dédouble en sulfure de carbone et ammoniaque :

$$C^2AzHS^2 + H^2S^2 = AzH^3 + C^2S^4.$$

§ 9. — **Urée.**

1. *Formation.* — L'urée représente un amide carbonique normal.

1° Elle a été d'abord obtenue synthétiquement par l'union de l'acide cyanique et de l'ammoniaque :

$$CyHO^2 + AzH^3 = CyAmO^2 = C^2H^4Az^2O^2;$$

l'urée se forme aussi par les principales réactions qui engendrent les amides ; par exemple, 2° par la réaction de l'ammoniaque sur l'oxychlorure carbonique :

$$C^2O^2Cl^2 + 4AzH^3 = C^2H^4Az^2O^2 + 2AzH^4Cl;$$

3° Par les réactions successives de l'ammoniaque et de l'oxyde de plomb sur l'oxysulfure carbonique; la première produit un oxysulfocarbamate :

$$C^2O^2S^2 + 2AzH^3 = C^2O^2S^2AzH^3, AzH^3,$$

que l'oxyde de plomb décompose :

$$C^2O^2S^2AzH^3, AzH^3 + 2PbO = 2PbS + C^2H^4Az^2O^2 + H^2O^2;$$

4° Par la réaction de l'ammoniaque sur l'éther carbonique :

$$\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\} C^2H^2O^6 + 2AzH^3 = 2C^4H^6O^2 + C^2H^4Az^2O^2.$$

5° L'urée prend aussi naissance par l'oxydation de divers amides plus carbonés, telle que l'oxamide :

$$C^4H^4Az^2O^4 + 2HgO = C^2H^4Az^2O^2 + C^2O^4 + 2Hg,$$

et les dérivés uriques.

6° Enfin l'urée se rencontre dans l'urine en grande quantité (25 à 30 grammes par litre) et à l'état de traces dans le sang et la plupart des liquides de l'économie. Elle y représente le produit ultime de l'oxydation et du dédoublement des principes azotés.

2. *Préparation.*— 1° On prépare l'urée artificiellement en formant d'abord le cyanate de potasse par l'oxydation du cyanure ou du ferrocyanure de potassium (V. plus haut). Au lieu d'extraire le cyanate par l'alcool, on l'extrait par l'eau froide, employée en quantité aussi ménagée que possible. On y ajoute ensuite du sulfate d'ammoniaque en poudre fine, en quantité équivalente au ferrocyanure ou au cyanure primitif.

On agite, on laisse déposer; il se sépare du sulfate de potasse;

puis l'on évapore à sec au bain-marie et on épuise le résidu par l'alcool froid. Celui-ci dissout l'urée et laisse le sulfate de potasse. On évapore à cristallisation et l'on fait recristalliser.

2° On extrait souvent l'urée de l'urine. A cette fin, on l'évapore d'abord à feu nu, puis au bain-marie, jusqu'à réduction au dixième ou au quinzième. On laisse refroidir et on ajoute un volume égal d'acide azotique froid et incolore ; la liqueur se prend en une masse de cristaux d'azotate d'urée. On les égoutte sur un entonnoir ; et on fait recristalliser dans l'eau chaude, au besoin avec addition de noir animal. Après purification, on les dissout dans l'eau tiède et on les décompose par le carbonate de baryte précipité.

On filtre, on évapore à sec et l'on sépare l'urée de l'azotate de baryte au moyen de l'alcool.

3. *Propriétés.* — L'urée se présente en longs prismes incolores et striés; d'une densité égale à 1,30, d'une saveur fraîche. Elle est soluble dans 1 partie d'eau à 19°, dans 5 parties d'alcool froid ; l'éther en dissout des traces. Elle fond à 120°, puis se décompose avec formation de divers amides plus complexes.

Le chlore en présence de l'eau, l'acide azotique chargé d'acide azoteux la décomposent en eau, acide carbonique et azote, ces derniers à volumes égaux :

$$C^2H^4Az^2O^2 + 6O = C^2O^4 + Az^2 + 2H^2O^2.$$

L'azotate mercureux agit de même, ce qui permet de l'employer pour doser l'urée.

L'urée chauffée à 140° avec l'eau, la potasse ou l'acide sulfurique se décompose en acide carbonique et ammoniaque :

$$C^2H^4Az^2O^2 + H^2O^2 = C^2O^4 + 2AzH^3.$$

Sa dissolution évaporée avec l'azotate d'argent reproduit du cyanate d'argent et de l'azotate d'ammoniaque, réaction inverse de sa formation synthétique.

4. *Dérivés.* — L'urée fournit des dérivés nombreux et importants, que nous nous bornerons à signaler en quelques mots.

Tels sont :

1° *Sels d'urée.*—L'urée forme avec les acides des composés définis et cristallisables, mais peu stables et pour la plupart décomposables par l'eau. Cependant on peut signaler :

L'azotate. $C^2H^4Az^2O^2, AzO^6H$,
Et l'oxalate. . . . . $(C^2H^4Az^2O^2)^2C^4H^2O^8$,

sels cristallins peu solubles et assez stables, qui s'obtiennent par l'union directe de l'urée avec les acides correspondants.

2° *Combinaisons avec les oxydes et les sels.* — L'urée forme des composés définis avec la plupart des oxydes métalliques, spécialement avec l'oxyde de mercure :

$$C^2H^4Az^2O^2 + 2, 3, 4HgO.$$

Aussi l'azotate mercurique précipite-t-il l'urée de ses solutions neutres ; réaction qui a été utilisée pour doser l'urée.

L'urée se combine avec l'azotate d'argent :

$$C^2H^4Az^2O^2 + 1, 2\ AzO^6Ag;$$

avec le chlorure de sodium :

$$C^2H^4Az^2O^2 + NaCl + 2HO,\ etc.;$$

3° *Urées composées.* — Au lieu d'unir une molécule d'acide carbonique et 2 équivalents d'ammoniaque, avec séparation de $2H^2O^2$, ce qui fournit l'amide normal ou urée, on peut unir le même acide avec 1 équivalent d'ammoniaque et 1 équivalent d'une base organique, voire même 2 équivalents d'une base organique, toujours avec séparation de $2H^2O^2$: on obtient ainsi les *urées composées.*

Les urées dérivées de l'ammoniaque et d'une autre base, en particulier, se préparent par la réaction de l'acide cyanique sur ladite base, précisément comme l'urée normale :

Urée. . . . . $C^2HAzO^2 + AzH^3 = C^2H(AzH^3)AzO^2,$
Éthylurée . . . . $C^2HAzO^2 + C^4H^7Az = C^2H(C^4H^7Az)AzO^2,$

ou par l'action de l'ammoniaque sur un éther cyanique :

Méthylurée. . . . . $C^2H^2(C^2HAzO^2) + AzH^3 = C^2H(C^2H^5Az)AzO^2;$

4° *Amides uréiques.* — Les sels d'urée peuvent perdre les éléments de l'eau H^2O^2, et engendrer des amides correspondants. Ces amides se préparent par la réaction de l'urée sur les chlorures acides :

Uréide acétique. . . . $C^4H^3ClO^2 + C^2H^4Az^2O^2 = C^4H^2O^2(C^2H^4Az^2O^2) + HCl.$

§ 10. — **Acide urique** : $C^{10}H^4Az^4O^6$.

1. L'acide urique n'a pas été obtenu artificiellement jusqu'à présent, mais ses réactions le classent parmi les amides dérivés de l'urée. A ce titre, nous allons résumer son histoire chimique.

Cet acide se rencontre libre ou combiné dans les excréments des oiseaux, des serpents, des insectes ; dans le guano ; dans l'urine de l'homme et des carnivores; il constitue certains calculs vésicaux. Enfin il existe en très-petite quantité dans la plupart des tissus et liquides de l'économie.

Dans l'urine de l'homme, il se trouve contenu dans la proportion de 0,6 par litre à l'état normal; proportion qui peut monter jusqu'à 1,7 dans les phlegmasies; il n'est pas libre, mais à l'état d'urate acide de soude, attendu que l'acide urique décompose le phosphate neutre de soude existant à l'état normal dans l'économie et le change en phosphate acide: ce sont ces deux sels qui communiquent à l'urine sa réaction acide. Les urates se déposent pendant le refroidissement de l'urine, en entraînant une matière colorante rouge.

2. *Préparation.*—On prépare l'acide urique avec les excréments de serpents. On les pulvérise, on les fait bouillir avec leur poids de potasse caustique dissoute dans 10 à 12 parties d'eau, tant qu'il se dégage une odeur ammoniacale; on filtre ensuite la solution chaude et on la laisse couler dans un mélange de 2 parties d'acide sulfurique et de 8 parties d'eau, en agitant sans cesse; l'acide urique se précipite ; on le lave par décantation.

3. *Propriétés.* — L'acide urique se présente en paillettes blanches anhydres; lorsque sa précipitation est lente, il forme de gros cristaux hydratés. Une partie se dissout dans 15,000 parties d'eau froide et 1,800 parties d'eau bouillante ; l'alcool et l'éther ne le dissolvent pas.

Les urates acides sont très-peu solubles, spécialement l'urate de soude. Les sels neutres sont beaucoup plus solubles.

Soumis à l'action de la chaleur, l'acide urique se décompose avec formation d'acides cyanhydrique, cyanurique, carbonique et de leurs sels ammoniacaux.

4. *Dérivés.* — La plupart des métamorphoses de l'acide urique peuvent être expliquées en le regardant comme un amide diuréique de la 2e espèce, dérivé de l'acide tartronique :

$$C^6H^4O^{10} + 2C^2H^4Az^2O^2 - 4H^2O^2 = C^{10}H^4Az^4O^6.$$

Les dérivés appartiennent à deux groupes distincts :

1er *groupe.* Mono-uréïdes des acides exempts d'azote renfermant 6 équivalents de carbone.

1° L'acide urique, oxydé par l'acide nitrique ordinaire, se sépare en urée et alloxane :

$$C^{10}H^4Az^4O^6 + O^2 + H^2O^2 = C^8H^2Az^2O^8 + C^2H^4Az^2O^2.$$

L'*alloxane* est un principe cristallisable, très-soluble, colorant la peau en pourpre. Les bases la changent en *acide alloxanique* :

$$C^8H^2Az^2O^8 + H^2O^2 = C^8H^4Az^2O^{10}.$$

2° Les sels de ce dernier acide se dédoublent à leur tour en urée et *acide mésoxalique*, $C^6H^2O^{10}$:

$$C^8H^4Az^2O^{10} + H^2O^2 = C^2H^4Az^2O^2 + C^6H^2O^{10}.$$

L'alloxane et l'acide alloxanique sont donc les uréides mésoxaliques de la 1ʳᵉ et de la 2ᵉ espèce, correspondant à un amide et à un imide.

Observons que l'acide mésoxalique diffère de l'acide tartronique par les 2 équivalents d'oxygène fixés sur l'acide urique dans la formation de l'alloxane.

3° L'alloxane peut également fixer H^2, en produisant l'*acide dialurique*, $C^8H^4Az^2O^8$, puis l'*acide barbiturique*, $C^8H^4Az^2O^6$.

4° Ce dernier se change en *acide malonique*, $C^6H^4O^8$, sous l'influence d'un corps capable de détruire les éléments de l'urée :

$$C^8H^4Az^2O^6 + 2H^2O^2 = C^6H^4O^8 + C^2H^4Az^2O^2.$$

Les acides dialurique et barbiturique sont donc des uréides maloniques de la 1ʳᵉ et de la 2ᵉ espèce.

5° Avant de fournir l'acide dialurique, l'alloxane engendre un produit intermédiaire, combinaison des deux, l'*alloxantine*, $C^{16}H^6Az^4O^{16}$.

6° Celle-ci, traitée par l'ammoniaque, produit le purpurate d'ammoniaque ou *murexide* :

$$C^{16}H^6Az^4O^{16} + 2AzH^3 - H^2O^2,$$

magnifique composé qui se présente en prismes vert doré, à reflet de cantharides, qui colore en rouge l'eau où il se dissout, et teint la laine et la soie.

2ᵉ *groupe.*— L'oxydation de l'acide urique et de ses dérivés va-t-elle plus loin, on obtient à la place des acides générateurs à 6 équivalents de carbone, les acides qui en renferment 4 et leurs dérivés mono-uréiques, savoir :

1° Acide oxalurique. . . . $C^4H^2O^8 + C^2H^4Az^2O^2 - H^2O^2 = C^6H^4Az^2O^8$,
2° Acide parabanique. . . $C^6H^2Az^2O^6$,

qui diffère du précédent par H^2O^2;

Ce sont les uréides de l'*acide oxalique*, $C^4H^2O^8$, de la 1e et de la 2e espèce.

3° Acide allanturique. . . $C^6H^4Az^2O^6$;

ce corps semble un uréide de l'*acide oxyglycollique*, $C^4H^2O^6$. Il répond lui-même à un diuréide, l'*allantoïne*, principe contenu dans la liqueur amniotique de la vache.

4° Allantoïne. . . . . $C^8H^6Az^4O^6$

$$C^8H^6Az^4O^6 + H^2O^2 = C^6H^4Az^2O^6 + C^2H^4Az^2O^2,$$

5° Acide hydantoïque. . . . $C^6H^6Az^2O^6$

Et hydantoïne. . . . . $C^6H^4Az^2O^4$,

ces corps semblent les uréides de la 1re et de la 2e espèce de l'*acide glycollique*, $C^4H^4O^6$:

$$C^4H^4O^6 + C^2H^4Az^2O^2 - H^2O^2 = C^6H^6Az^2O^6.$$

6° Enfin l'acide urique, chauffé à 160° avec l'acide iodhydrique, fournit de l'ammoniaque, de l'acide carbonique et de la glycollammine, $C^4H^5AzO^4$.

CHAPITRE TROISIÈME

AMIDES COMPLEXES D'ORIGINE ANIMALE.

§ 1. — Généralités.

1. La masse principale des tissus animaux est constituée par des principes azotés, qui jouent aussi un rôle essentiel dans le développement des jeunes tissus végétaux. Ce sont des principes très-compliqués, fixes, incristallisables, fort altérables par les réactifs ; les uns insolubles, les autres solubles ; mais ces derniers deviennent insolubles en se coagulant dans l'eau, par l'action de la chaleur ou des acides. Telles sont l'albumine, la fibrine, la caséine, la syntonine, l'osséine, la chondrine, la glutine, la chitine, etc., corps désignés parfois sous le nom de *principes albuminoïdes*.

2. Leur composition est analogue : ce sont des principes ternaires, renfermant pour la plupart 52 à 54 centièmes de carbone, 6 à 7 d'hydrogène, 15 à 16 d'azote (sauf la chondrine et la chitine qui en contiennent moitié moins), 22 à 23 d'oxygène, et en outre de petites quantités de soufre, de phosphore et de matières minérales. On admet parfois que la plupart de ces principes sont isomériques ; ce qui pourrait bien ne pas être plus vrai que pour les graisses et les huiles naturelles, dont les compositions sont très-voisines les unes des autres et qui cependant ne sont pas des corps isomères, mais des mélanges de plusieurs principes non isomériques.

La véritable constitution des principes azotés ne saurait être établie que par l'étude de leurs dédoublements, encore imparfaitement connus. Résumons ce que l'on sait à cet égard.

On peut décomposer ces corps par les acides, par les bases, par la chaleur, par les agents d'oxydation, enfin par les fermentations. Soit par exemple l'albumine. Traitons l'albumine soit par l'acide sulfurique concentré, soit même par tout autre acide énergique, dont nous prolongerons suffisamment l'action ; nous obtiendrons d'une part

certains amides caractéristiques et doués de propriétés alcalines :

Tels sont :

1° La *glycollammine*. . . . . $C^4H^5AzO^4$ amide de l'acide $C^4H^4O^6$;
2° La *leucine*. . . . . $C^{12}H^{13}AzO^4$ amide de l'acide $C^{12}H^{12}O^6$

Ces deux amides se rattachent à la série générale des acides gras. $C^{2n}H^{2n}O^4$, ou plus exactement à leurs dérivés.

3° La *tyrosine*. . . . . $C^{18}H^9AzO^6$ amide d'un acide $C^{18}H^8O^8$,

qui se rattache à la série des acides aromatiques.

1° L'*acide aspartique* ou *malammine*, $C^8H^7AzO^8$, amide de l'acide $C^8H^6O^{10}$, apparait aussi dans diverses décompositions de l'albumine.

En même temps prennent naissance des matières humiques et des principes oxygénés, difficiles à définir et encore peu connus.

2° L'action des alcalis puissants, celle de la potasse, par exemple, produit des résultats du même ordre, et engendre à la fois des principes humiques et les mêmes amides alcalins que ci-dessus.

3° On les voit également apparaître lorsque l'albumine se décompose sous l'influence de la putréfaction.

4° La chaleur produit des résultats un peu différents, du moins au premier aspect. En même temps qu'elle détruit l'albumine, avec production de substances caraméliques, puis charbonneuses, elle donne naissance à des alcalis volatils, appartenant à deux séries distinctes : les uns appartiennent à la formule $C^{2n}H^{2n+3}Az$ et se rattachent à la même série des alcools, dont dérivent les acides gras ; les autres appartiennent à la formule $C^{2n}H^{2n-5}Az$ et à quelques autres analogues, c'est-à-dire qu'ils se rattachent aux alcools et aux dérivés de la série aromatique. Malgré la diversité des actions exercées par la chaleur et par les acides, il y a donc encore une certaine analogie générale entre les corps qui dérivent de ces deux genres d'attaque.

5° La même analogie se retrouve entre les produits des actions oxydantes. Sans insister sur les produits formés par l'acide nitrique, le brôme ou l'eau régale, lesquels fournissent des corps appartenant aux deux mêmes groupes fondamentaux, signalons l'action de l'acide chromique.

Quand on oxyde l'albumine, soit par l'acide chromique, soit par un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, on obtient une série d'acides homologues, savoir : les acides gras, $C^4H^4O^4$, $C^6H^6O^4$, $C^8H^8O^4$, $C^{10}H^{10}O^4$, signalés plus haut, et l'acide benzoïque, $C^{14}H^6O^4$; ces acides proviennent de l'oxydation ou du dédoublement des principes générateurs de l'albumine. On obtient en même temps

une série d'aldéhydes correspondants, tels que $C^6H^6O^2$, $C^8H^8O^2$, $C^{10}H^{10}O^2$, l'essence d'amandes amères, $C^{14}H^6O^2$.

Les résultats que l'on vient de signaler en parlant de l'albumine se reproduisent avec les autres principes azotés. Tous ces corps fournissent, sous l'influence des réactifs, des produits appartenant à deux groupes distincts : les uns se rattachent aux acides gras, comme s'ils dérivaient de quelques termes plus ou moins élevés de ce groupe; tandis que l'autre groupe se rattache aux acides aromatiques. Ce qui varie avec les principes décomposés, ce n'est pas tant la nature des produits que leur proportion.

La chitine et la chondrine se distinguent cependant des autres matières azotées en ce qu'elles peuvent fournir en outre un sucre de la famille des glucoses, sous l'influence des acides, ce que ne font ni l'albumine, ni la gélatine, etc.

3. Si nous cherchons une théorie de la constitution des corps albuminoïdes, propre à représenter l'ensemble des faits qui précèdent, celle qui se présente le plus naturellement est la suivante : 1° Les corps albuminoïdes sont des amides complexes, formés par l'association de la glycollammine, de la leucine, de la tyrosine, etc., avec certains principes oxygénés qui appartiennent, d'une part à la série acétique, et d'autre part à la série benzoïque.

1° La nature des amides et des corps oxygénés générateurs, ainsi que leurs proportions relatives, sont la cause des différences qui existent entre les divers corps albuminoïdes.

2° Enfin la chitine et la chondrine résultent de l'association des corps précédents avec le glucose.

Cette théorie représente bien l'ensemble des dédoublements des principes albuminoïdes; mais elle demanderait à être précisée par une étude plus complète. Elle paraît d'ailleurs susceptible de conduire un jour à leur synthèse.

Abordons maintenant l'histoire individuelle des plus importants de ces corps : nous y ajouterons comme appendice celle des matières colorantes du sang et de la bile.

§ 2. — **Albumine.**

§ 1. L'albumine se rencontre dans le blanc d'œuf, associée avec de l'eau et quelques sels; elle existe aussi dans le sérum du sang et dans la lymphe.

2. *Préparation.* — On la prépare :

1° En filtrant le blanc d'œuf dans une atmosphère d'acide carbo-

nique, après l'avoir étendu d'eau, puis en évaporant dans le vide, ou même à l'air libre, à une température qui ne surpasse pas 30 à 40° ;

2° En plaçant sur le dialyseur le sérum étendu d'eau, et additionné d'un peu d'acide acétique : les sels et les matières solubles passent dans l'eau extérieure, renouvelée de temps en temps. Quand l'albumine reste seule, on évapore sa solution dans le vide ou au bain-marie, au-dessous de 40°.

3. *Propriétés.* — L'albumine est d'un blanc jaunâtre, d'un aspect corné. Sa densité est 1,26.

Elle donne avec l'eau une liqueur visqueuse et filante.

4. *Réactions.* — Sa dissolution se coagule vers 75°, et présente alors une masse blanche, élastique, douée d'une certaine résistance, et que l'eau froide ne redissout plus. C'est elle qui, dans la cuisson de la viande, forme les écumes du pot-au-feu. L'alcool la précipite; mais les acides étendus, les carbonates alcalins, le chlorure de sodium ne la précipitent pas, non plus que l'éther. Cependant la température de la précipitation de l'albumine est abaissée en général par la présence des sels.

L'acide chlorhydrique dissout l'albumine et la change en syntonine. Le même acide concentré donne avec l'albumine, par l'ébullition, une couleur rose violacée très-belle. L'acide nitrique ordinaire la colore en jaune, le nitrate acide de mercure en rouge; réactions générales pour les substances analogues à l'albumine. L'acide nitrique concentré précipite l'albumine, sans qu'elle puisse ensuite se redissoudre dans l'eau.

L'albumine insoluble peut être redissoute dans la potasse, et celle-ci étant éliminée par la dialyse, on retrouve l'albumine soluble. Les alcalis concentrés forment des albuminates solubles.

Le bichlorure de mercure coagule l'albumine. Le sous-acétate de plomb précipite aussi l'albumine ; mais ce dernier précipité, traité par l'hydrogène sulfuré à froid, régénère l'albumine soluble.

5. On distingue par quelques propriétés l'*albumine du sérum*, de l'*albumine de l'œuf :*

1° L'albumine de l'œuf a un pouvoir rotatoire de —35° (raie D). L'agitation de sa dissolution avec l'éther la coagule; l'acide chlorhydrique concentré la dissout difficilement, et l'eau forme avec cette dernière solution un précipité peu soluble dans un excès.

2° L'albumine du sérum a un pouvoir rotatoire de —56° (raie D); l'éther ne la coagule pas; elle se dissout aisément dans l'acide chlorhydrique concentré; et l'eau forme avec cette solution un précipité, redissoluble dans un grand excès d'eau.

§ 5. — Caséine. — Albuminates.

1. La caséine se rencontre dans le lait des carnivores ; des matières analogues existent en petite quantité dans le sang, le jaune d'œuf, divers liquides de l'économie ; ainsi que dans les pois, les haricots, les lentilles, etc.

2. *Préparation.* — 1° On la prépare en précipitant le lait par une solution concentrée de sulfate de magnésie; on lave le précipité avec l'eau chargée de ce sel ; on le redissout dans l'eau; on filtre, pour séparer les corps gras ; et on précipite la liqueur par l'acide acétique étendu.

2° On prépare une substance tout à fait analogue à la caséine, sinon identique, en traitant le blanc d'œuf filtré par une solution concentrée et froide de soude versée goutte à goutte; il se forme une masse solide, qu'on lave à l'eau distillée, jusqu'à élimination de l'alcali libre; puis on la redissout dans l'eau tiède; c'est l'*albuminate de soude* :

$$C^{144}H^{112}Na^2Az^{18}O^{23}S.$$

On peut remplacer Na^2 par Ba^2, Pb^2, Ag^2.

La caséine dissoute a la même composition; précipitée par un acide, elle devient insoluble en échangeant Na^2 contre H^2. Le précipité analogue formé par les acides dans un albuminate alcalin constitue la *protéine.*

3. *Propriétés.* — La caséine forme une masse d'un blanc jaunâtre, insoluble dans l'eau, qui la gonfle, mais soluble dans les alcalis et les sels à réaction alcaline.

4. *Réactions.* — Ses dissolutions ne sont pas coagulées par la chaleur; mais elles s'oxydent au contact de l'air et forment pendant l'évaporation une pellicule, bien connue de toute personne qui a évaporé du lait.

La caséine dissoute est précipitée immédiatement par l'acide acétique; ou bien encore par la présure, substance extraite de l'estomac des veaux, et qui agit par la *pepsine* qu'elle renferme.

5. Cette coagulation, produite sur du lait écrémé ou séparé du beurre, donne naissance au *fromage;* lequel, constitué d'abord par la caséine mêlée de matières grasses, ne tarde pas à éprouver une série de changements mal connus, qui lui communiquent ses diverses propriétés alimentaires.

§ 4. — Syntonine. — Albumine modifiée par les acides.

1. *Préparation.* — La syntonine se forme lorsqu'on traite les principes albuminoïdes par les acides.

1° Pour la préparer, on hache finement la viande, on la lave sur une toile jusqu'à décoloration, et on la broie avec de l'eau contenant 1 pour 100 d'acide chlorhydrique : elle se dissout presque entièrement. On filtre et l'on neutralise : il se précipite des flocons transparents, gélatineux, qui se prennent sur le filtre en masses élastiques.

2° On peut aussi dissoudre le blanc d'œuf coagulé, ou la fibrine pure, dans l'acide chlorhydrique fumant : on précipite la solution par l'eau distillée ; on exprime la matière insoluble, on la dissout dans l'eau acidulée et l'on reprécipite par le carbonate de soude.

2. *Propriétés et réactions.* — Les solutions acides de syntonine ne sont pas coagulées par l'ébullition. Divers sels la précipitent à froid, et mieux à chaud. Elle se dissout dans les alcalis étendus; mais ces solutions sont reprécipitées par la neutralisation, même en présence des phosphates alcalins; caractère qui les distingue des albuminates.

La solution chlorhydrique de syntonine possède un pouvoir rotatoire de —72°, supérieur à l'albumine.

§ 5. — Myosine. — Vitelline. — Globuline.

1. La *myosine*, principe contenu dans le plasma musculaire, s'obtient en broyant la viande avec de l'eau légèrement salée, et en précipitant par l'eau pure la liqueur filtrée. Cette solution se coagule à 60°. Elle décompose l'eau oxygénée.

La myosine précipitée par l'eau est une substance gélatineuse, amorphe, soluble dans les alcalis, les acides étendus, dans les solutions contenant moins de 10 pour 100 de sel marin. Un excès de sel la reprécipite. Les acides étendus la changent en syntonine.

2. La *vitelline* est contenue dans le jaune d'œuf. On l'obtient en épuisant celui-ci par l'éther, traitant le résidu par une solution de sel marin, et précipitant par l'eau pure la liqueur. La vitelline n'est pas précipitée de ses dissolutions par un excès de chlorure de sodium. Les alcalis concentrés la changent en albuminates.

3. Le sang renferme une ou plusieurs matières analogues à la

myosine (*globuline, paraglobuline*, etc.), et qui paraissent engendrer la fibrine par leur métamorphose. On peut les obtenir en précipitant le sérum neutralisé et étendu d'eau par l'acide carbonique; le premier précipité floconneux constitue la *substance fibrino-plastique*, soluble dans l'eau aérée, mais non dans l'eau privée d'air. Au bout d'un temps plus long, le *fibrinogène* se précipite à son tour; on admet que l'action réciproque du fibrinogène et de la substance fibrino-plastique, amorphes séparément, engendre la fibrine.

§ 6. — Fibrine du sang.

1. Le sang, extrait des vaisseaux, se coagule rapidement et se sépare en *sérum*, liquide à peine coloré, et en *caillot*, masse molle, formée par les globules et la *fibrine*. Les éléments de la fibrine étaient auparavant dissous dans le sang; ils deviennent insolubles sous l'influence de conditions connues, mais encore mal expliquées.

2. On peut extraire la fibrine du sang en battant le sang frais à l'aide d'une baguette de verre ou d'un petit balai; elle s'attache à l'agitateur, sous la forme de longs filaments. On la lave à l'eau pure jusqu'à décoloration, puis à l'alcool et à l'éther. Elle contient des traces de phosphates et de sels minéraux.

3. C'est une matière blanche, cornée lorsqu'elle est sèche; élastique à l'état frais, insoluble dans l'eau; soluble dans l'acide acétique et les alcalis, dans une solution tiède d'azotate de potasse, de sulfate de soude ou de sel marin. Ces dissolutions ne sont pas coagulées par la chaleur; mais les acides en précipitent de la syntonine.

La fibrine décompose l'eau oxygénée, propriété qu'elle perd lorsqu'elle a été chauffée à 60°; après le chauffage, elle ne peut plus guère être distinguée de l'albumine coagulée.

§ 7. — Gluten.

1. Le *gluten* est un principe végétal qui existe dans le blé, associé à l'amidon. On l'isole en malaxant la farine sous un filet d'eau; les granules d'amidon sont entraînés, tandis que le gluten s'agglomère en masses élastiques; par la dessiccation à basse température, il prend un aspect corné.

2. L'acide chlorhydrique étendu le gonfle, puis le dissout. L'eau bouillante le transforme en produits solubles et non coagulables.

§ 8. — Peptones. — Albuminoses.

Le suc gastrique renferme une matière spéciale, la *pepsine*, associée à de petites quantités d'acides libres. Ce mélange transforme la viande, la caséine, le gluten, la fibrine, les albuminates coagulés ou non, en substances solubles que l'on désigne sous le nom d'*albuminoses* ou *peptones* : ce fait est fondamental dans la digestion.

On a distingué : 1° la *parapeptone*, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides étendus; l'alcool ne la précipite pas; mais elle est précipitée par les sels terreux et métalliques, le ferrocyanure de potassium, le tannin, etc. Ce corps est très-analogue à la syntonine.

2° La *métapeptone* s'obtient en neutralisant exactement les liquides digestifs, ce qui précipite la parapeptone; on filtre et l'on précipite la métapeptone par un excès d'acide. Un excès plus grand la redissout. Les acides minéraux la rendent insoluble définitivement.

3° Les *peptones proprement dites* ne sont pas précipitées par les acides étendus; mais les unes le sont par l'acide azotique concentré, par l'acide acétique et par le ferrocyanure de potassium; d'autres, par les deux derniers réactifs seulement; d'autres enfin ne précipitent point par les deux derniers réactifs, mais par l'acide azotique; elles représentent le produit définitif de la digestion stomacale.

§ 9. — Mucine.

1. La *mucine* se produit par l'action de l'eau sur le tissu muqueux et réticulé : elle se rencontre dans la bile, la synovie, l'urine, les crachats, etc. Elle est fort abondante chez les mollusques gastéropodes.

Elle n'est pas coagulée à l'ébullition. L'alcool et l'acide acétique la précipitent, l'eau de chaux la dissout : ces propriétés permettent de l'isoler.

2. C'est une matière floconneuse, blanchâtre, insoluble dans l'eau, qui la gonfle beaucoup et finit par la mettre en suspension. Les solutions neutres ou faiblement alcalines de mucine ne sont pas troublées par les sels métalliques, sauf par l'acétate basique de plomb.

§ 10. — Substance amyloïde.

1. On désigne ainsi une substance azotée, colorable par l'iode en brun rouge ou en violet, qui se développe dans les organes glandulaires et autres, sous l'influence de certaines cachexies.

2. C'est une matière blanchâtre, hyaline, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, les acides étendus, les carbonates alcalins, ainsi que dans le suc gastrique. Elle se gonfle dans l'acide acétique concentré et disparaît dans les solutions alcalines. Après avoir subi l'action de l'iode, elle bleuit par l'acide sulfurique. Aucun agent connu ne la change en glucose.

§ 11. — Kératine. — Principe corné. — Matière épithéliale.

Les épithéliums, l'épiderme, la corne, les ongles, la laine, les plumes, épuisés par l'eau, l'alcool et l'éther, laissent pour résidu une substance insoluble fort stable, et dont la composition est voisine de celle de l'albumine. Elle ne fournit pas de glucose par les acides.

§ 12. — Osséine ou collagène. — Principes des tissus conjonctifs.

1. *Osséine.* — Lorsqu'on met en digestion un os dans de l'acide chlorhydrique étendu de 10 parties d'eau et froid, la matière terreuse, formée principalement de phosphate et de carbonate de chaux, se dissout; on enlève le liquide après quelques jours, on le remplace par un acide plus étendu, et on continue ainsi jusqu'à ce qu'il reste une substance molle, transparente, élastique. On lave à l'eau froide, à l'alcool, à l'éther. C'est l'osséine.

La matière terreuse est logée dans la trame de l'osséine; celle-ci existe presque à l'état de pureté lorsque les animaux sont très-jeunes; mais, avec l'âge, elle s'incruste peu à peu de la matière calcaire. Cette incrustation est corrélative de la rigidité acquise par l'os.

En brûlant l'os au contact de l'air, l'osséine est détruite, et la matière minérale reste seule, en conservant la forme de l'os.

2. *Gélatine.*— Soumet-on l'osséine avec de l'eau à une température supérieure à 100°, par exemple dans la marmite de Papin, on dissout une matière spéciale, la *gélatine.* Les cartilages, la peau, les tendons et parties analogues des animaux donnent aussi de la gélatine; mais il est probable que ces diverses gélatines sont des corps de nature et de composition analogues, non identiques.

3. La gélatine est solide, blanche et jaunâtre, transparente. Elle est neutre, plus dense que l'eau; son pouvoir rotatoire est — 138°; il diminue d'un septième par les alcalis et l'acide acétique.

La gélatine se gonfle dans l'eau froide et se dissout dans l'eau

chaude; la liqueur se prend par refroidissement en une gelée transparente, de consistance plus ou moins grande. L'alcool et le tannin la précipitent; mais non les acides.

La *colle forte* se prépare dans l'industrie avec les rognures de cuir, les tendons, les cornes et les sabots des animaux.

La *gélatine alimentaire* s'obtient en faisant bouillir avec de l'eau sous pression les os de bœuf.

L'*ichthyocolle* se prépare avec la vessie natatoire des esturgeons.

Dans les os fossiles, une portion plus ou moins grande de l'osséine est changée en un principe azoté soluble dans l'eau froide, analogue à celui que la gélatine engendre par l'action prolongée de l'eau bouillante.

§ 13. — Chondrine.

1. Les tissus cartilagineux renferment une substance blanche, hyaline, insoluble, que l'eau bouillante transforme en *chondrine* par une action prolongée.

2. La chondrine est soluble dans l'eau chaude et ses solutions se prennent en gelée par le refroidissement. Elles sont précipitées par l'alun, par le sulfate de cuivre et l'acétate de plomb, par les acides étendus : ce dernier caractère la distingue de la gélatine. Inversement, le bichlorure de mercure précipite la gélatine et n'agit pas sur la chondrine. La chondrine est lévogyre.

3. Les alcalis la dissolvent. L'ébullition prolongée de la chondrine avec les acides, ou les alcalis, fournit de la leucine et non de la glycollammine.

Bouillie avec l'acide chlorhydrique, elle fournit un *glucose* lévogyre, difficilement cristallisable.

§ 14. — Chitine.

1. La *chitine* compose les élytres et les téguments des insectes, ainsi que la carapace des crustacés. Pour la préparer, on traite les différentes parties du squelette tégumentaire d'un crustacé, d'un homard, par exemple, par de l'acide chlorhydrique, qui dissout les sels calcaires qui se trouvent à la surface du test. On lave ensuite à l'eau, pour enlever l'acide chlorhydrique; puis à la potasse pour dissoudre les matières albuminoïdes adhérentes au test.

2. On obtient ainsi la chitine sous la forme d'une matière blanche,

solide, conservant la forme des organes de l'animal. Cette substance est fort différente des autres corps azotés. Elle renferme seulement 46 centièmes de carbone et 6 p. 100 d'azote. Inaltérable aux acides et aux alcalis étendus, elle s'altère cependant par l'action des acides très-concentrés.

3. En délayant la chitine dans l'acide sulfurique concentré et projetant le mélange dans l'eau bouillante, on la transforme en un *glucose*, réduisant le tartrate cupropotassique et fermentant avec production d'alcool et d'acide carbonique.

On peut opérer la même transformation avec la tunicine (p. 383); ce qui semble établir un lien nouveau entre les principes immédiats contenus dans l'enveloppe des invertébrés et ceux qui forment les tissus des végétaux. En effet la tunicine offre la même composition que la cellulose, dont elle se distingue seulement par une grande stabilité ; tandis que la chitine, étant azotée, peut être regardée comme une combinaison d'un principe non azoté, analogue ou identique à la tunicine, avec un principe azoté analogue aux matières cornées.

§ 15. — **Hémoglobine ; principes colorants du sang, de la bile, etc.**

1. L'*hémoglobine* est la matière colorante du sang. Pour l'obtenir on défibrine le sang frais par battage, on le passe sur une étoffe de laine, et on le mêle avec dix fois son volume d'une solution de sel marin saturée et étendue avec 10 parties d'eau. On agite et on laisse reposer le mélange au voisinage de 0°. Les globules se précipitent; on décante, et on les lave avec la même solution de sel marin, à trois ou quatre reprises. On traite alors par l'eau pure, qui dissout l'hémoglobine, et l'on ajoute à la liqueur son volume d'éther. On agite, on sépare l'éther, qui a dissous les matières grasses. Il se dépose parfois des cristaux à ce moment; on les redissout, en chauffant au bain-marie vers 40°. Dans tous les cas, on filtre rapidement, vers 0°; on ajoute à la liqueur un quart de son volume d'alcool très-froid, et on laisse reposer la liqueur un peu au-dessous de 0°. L'hémoglobine cristallise.

On peut l'obtenir plus rapidement en prenant du sang de chien ou de cochon d'Inde, le mêlant avec un volume d'eau, puis avec un demi-volume d'alcool fort, et laissant reposer vers 0° pendant 24 heures. On recueille les cristaux sur un filtre, on les exprime, on les redissout dans l'eau à 30° et on les reprécipite par l'alcool vers 0° comme ci-dessus.

2. *Propriétés.* — L'hémoglobine se présente sous la forme d'une poudre rouge d'une densité de 1,2 à 1,3, constituée par des cristaux microscopiques, dont la forme varie suivant la nature des animaux dont ils proviennent. Avec le sang d'oie, elle est amorphe.

Elle est soluble dans l'eau, la glycérine, les solutions alcalines, l'eau albumineuse; insoluble dans l'alcool absolu, l'éther, les huiles et les essences. Les acides la décomposent.

Elle renferme :

$$\begin{aligned} C &= 54{,}2, \\ H &= 7{,}5, \\ Az &= 16{,}5, \\ O &= 21{,}2, \\ S &= 0{,}5, \\ Fe &= 0{,}5. \end{aligned}$$

3. L'hémoglobine séchée est assez stable. Mais sous l'influence de l'humidité, elle s'altère avec une extrême facilité.

Ses solutions étendues, portées vers 70° au contact de l'air, se transforment en hématine et matières albuminoïdes coagulables : transformation qui ne tarde pas à se produire sous l'influence de la plupart des réactifs.

4. *Oxyhémoglobine.* — L'hémoglobine absorbe l'oxygène avec facilité : 1cc3 d'oxygène à 0° par gramme; elle forme ainsi un composé peu stable, lequel se produit également dans le sang, pendant la vie. Ce composé est détruit par l'action du vide. Il se détruit également dans le sang par suite de la disparition de l'oxygène, disparition qui change le sang artériel en sang veineux : la matière colorante de ce dernier constitue l'*hémoglobine réduite.*

5. L'*oxyde de carbone* chasse l'oxygène du sang à volumes égaux et forme avec l'hémoglobine un composé bleu rougeâtre, cristallisé, assez stable, peu soluble dans l'eau ou dans un mélange d'eau et d'alcool. Le vide en sépare lentement l'oxyde de carbone.

Le *bioxyde d'azote*, l'*acide cyanhydrique*, le *cyanogène*, l'*acétylène* se combinent également avec l'hémoglobine, en formant des composés analogues à celui qui dérive de l'oxyde de carbone : l'hémoglobine offre donc les caractères d'un composé incomplet.

6. Les dissolutions étendues d'hémoglobine, soumises à l'analyse spectrale, fournissent deux raies d'absorption caractéristiques, entre D et E : la plus étroite près de D, la plus large près de E. Ces raies ont été constatées sur le sang en circulation. L'hémoglobine réduite fournit seulement une large bande d'absorption entre D et E, débordant un peu D.

Le composé formé par l'oxyde de carbone fournit deux raies d'absorption entre D et E, mais à une autre place que l'oxyhémoglobine. L'hémoglobine altérée par les acides ou les alcalis offre également des bandes spéciales. Ces divers caractères spectraux peuvent être constatés aisément et sur des traces de matière.

7. *Hématine.* — C'est un produit d'altération de l'hémoglobine. Elle se rencontre dans les anciens foyers apoplectiques. Pour la préparer, on agite le sang défibriné avec l'éther, on ajoute de l'acide acétique et l'on filtre la solution éthérée. Celle-ci dépose un précipité qu'on lave à l'alcool et à l'éther.

L'hématine est incristallisable, d'un brun rouge, d'un éclat métallique. Elle peut être chauffée à 180°. Elle est insoluble dans l'eau, l'alcool, le chloroforme; soluble dans les liqueurs alcalines et dans l'alcool acidulé. Ses solutions alcalines sont rouges par transmission, vertes par réflexion. Les agents réducteurs la transforment en hématine réduite. Elle renferme du fer.

Dans les anciens foyers hémorragiques, l'hématine se change en *hématoïdine,* principe rouge, cristallisé, insoluble dans l'eau, l'alcool, les acides étendus, soluble dans l'ammoniaque. Ce principe est exempt de fer, $C^{30}H^{16}Az^2O^6$.

8. *Hémine.* — Le sang, traité par un mélange d'acide acétique et de sel marin, fournit des cristaux d'hémine, gris violacé, d'un éclat métallique, que l'on regarde aussi comme un chlorhydrate d'hématine : $C^{68}H^{34}Az^4Fe^2O^{10}$, HCl.

9. *Matières colorantes de la bile.* — On admet que ces matières colorantes dérivent de l'hémoglobine altérée.

La bile épuisée par l'éther, l'eau, les acides étendus, est traitée par le chloroforme, le sulfure de carbone ou la benzine, ce qui fournit un extrait; on lave cet extrait sec avec un mélange d'alcool et d'éther, et on le dissout dans le chloroforme, puis on précipite par l'alcool. On obtient finalement la *bilirubine*, principe cristallisé semblable à l'hématoïdine, $C^{32}H^{18}Az^2O^6$. Ses solutions ammoniacales sont précipitées par divers sels terreux et métalliques. Traitées par l'acide nitrique contenant de l'acide nitreux, les solutions alcalines de ce principe passent du jaune au vert, au bleu, au violet, au rouge, pour revenir au jaune. Cette série de changements caractérise la présence de la bile dans l'urine des ictériques.

La *biliverdine* résulte de l'oxydation de la bilirubine, avec le concours des alcalis. Les solutions alcalines de bilirubine, traitées par l'acide chlorhydrique, laissent précipiter la biliverdine en flocons vert foncé. Elle cristallise dans l'acide acétique; l'alcool la dissout, mais non l'eau ou l'éther. Sa formule est : $C^{32}H^{20}Az^2O^{10}$.

Sous l'influence du temps et des alcalis, elle fixe H^2O^2, et se change en *biliprasine*, $C^{32}H^{22}Az^2O^{12}$, substance dont la solution alcoolique est verte et brunit par un alcali, en se transformant peu à peu en matières humiques (*bilihumine*).

La *bilifuscine*, $C^{32}H^{20}Az^2O^8$, diffère de la bilirubine par H^2O^2 et se rencontre dans quelques calculs biliaires. Elle est soluble dans l'alcool absolu et un peu soluble dans le chloroforme; ses solutions alcooliques sont rouge brun.

FIN.

INDEX ALPHABÉTIQUE

A

B

C

F

G

H

N

P

T

U

V

X

Z

771 — Paris. — Imprimerie Cusset et Ce, rue Racine, 26.



